



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة كربلاء
كلية العلوم

دراسة جديدة حول استخلاص سائل- سائل لأيون الكوبلت

الثنائي باستخدام كاشفي الأزو الجديدين

2-[4- (مثيل فنيل) ازو]-5,4- ثنائي فنيل اميدازول و

2-[6,2- (ثنائي مثيل فنيل) ازو]-5,4- ثنائي فنيل اميدازول

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم- جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

هشام فاضل هاشم

بكالوريوس علوم كيمياء- جامعة بغداد

1992

بإشراف

الأستاذ الدكتور

علاء فراك حسين

ابريل 2014 م

جمادي الآخرة 1435 هـ

**Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
& Scientific Research
University of Karbala
College of Science**



A New Study of liquid-liquid Extraction of Cobalt (II)

By Using New Two Azo Reagents

2-[(4-methyl phenyl)azo]-4,5-di phenyl imidazole and

2-[(2,6-di methyl phenyl)azo]-4,5-di phenyl imidazole

A Thesis Submitted to

The College of Sciences

Karbala University

In conformity with the Requirements for

The Degree of Master of Sciences in Chemistry

By

Husham Fadhel Hashim

B.Sc. University of Baghdad

1992

Supervised by

Prof. Dr. Alaa Fraaq Hussein

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أَقْرَأَ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ ❁ خَلَقَ

الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ ❁ أَقْرَأَ وَرَبُّكَ

الْأَكْرَمُ ❁ الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ❁

عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ ❁

صدق الله العظيم

سورة العلق

الآيات 1-5

قرار المقوم العلمي

اقر بأني قومت رسالة الماجستير المسومة «دراسة جديدة حول استخلاص سائل-
سائل لأيون الكوبلت الثنائي باستخدام كاشفي الازوالجديدين 2-[(4- مثل فنيل)
ازو]-[5,4-ثنائي فنيل اميدازول والكاشف 2-[(6,2- ثنائي مثل فنيل)ازو]-5,4-
ثنائي فنيل اميدازول » بوصفها جزءا من متطلبات نيل درجة الماجستير في
الكيمياء تقويما علميا .

التوقيع :-

الاسم :- د. حسين جاسم محمد

المرتبة العلمية:- أستاذ

العنوان :- جامعة الكوفة/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء

التاريخ:- / / 2014

قرار المقوم اللغوي

اقر بأني قومت رسالة الماجستير المسومة «دراسة جديدة حول استخلاص سائل-
سائل لأيون الكوبلت الثنائي باستخدام كاشفي الازوالجديدين 2-[(4- مثل فنيل)
ازو]-[5,4- ثنائي فنيل اميدازول والكاشف 2-[(2,6- ثنائي مثل فنيل)ازو]-5,4-
ثنائي فنيل اميدازول » بوصفها جزءا من متطلبات نيل درجة الماجستير في
الكيمياء تقويما لغويا .

التوقيع :-

الاسم :- د. حسن حبيب الكريطي

المرتبة العلمية:- أستاذ مساعد

العنوان :- جامعة كربلاء/ كلية التربية للعلوم الإنسانية

التاريخ:- / / 2014

اقرار المشرف

اقر بأن اعداد هذه الرسالة جرى تحت اشرافي في كلية العلوم – جامعة كربلاء
بوصفها جزءا من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء.

التوقيع:-

الاسم:- د. علاء فراك حسين

المرتبة العلمية:- أستاذ

العنوان:- جامعة كربلاء- طب الأسنان

التاريخ:- / / 2014

اقرار رئيس القسم/ رئيس لجنة الدراسات العليا

بناءا على التوصيات المقدمة من قبل المشرف ارشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:-

الاسم:- د. باقر عبد الزهرة جودة

المرتبة العلمية:- مدرس

العنوان:- جامعة كربلاء – كلية العلوم

التاريخ:- / / 2014

شكر ونقماير

الحمد لله قبل الأثناء والحمد لله بعد فناء الأشياء العليم الذي لا يخيب من دعاه ولا يقطع رجاء من رجاءه والصلاة والسلام على خير خلقه محمد رسول الله وعلى آل بيته الطيبين الطاهرين.

الحمد لله تعالى على ما يسره لي لأنهاء بحثي المتواضع هذا بعد الجهود الكبيرة التي بذلتها فيه من اجل أن يظهر بالصورة التي أطمح أن يكون عليها ، مع انتهاء عملي يشرفني ان اتقدم بوافر الشكر وعميق الاحترام الى استاذي الفاضل الأستاذ الدكتور علاء فراك حسين المشرف على البحث على اقتراحه موضوع البحث وعلى ثمين ملاحظاته وتوصياته التي أسهمت في إثراء البحث واغنائه. واتقدم بالشكر الجزيل الى الدكتور عبد الله محمد علي لما قدمه لي من النصح والارشاد طيلة فترة البحث.

وكما اتقدم بوافر الشكر الى عمادة كلية العلوم ، ورئاسة قسم الكيمياء ، والى عمادة كلية طب الأسنان ، ومسؤولي المختبرات فيها لما قدموه لي من تسهيلات في انجاز البحث.

ويشرفني أن اتقدم بالشكر الوافر الى زملائي في الدراسات العليا لمساندتهم اياي في انهاء دراستي وارجو لهم الخير والتوفيق .

وختاما جزى الله الجميع عني خيرا ومن الله التوفيق.

الباحث

الإهداء

الى---- منقذ البشرية ومنبع العلم نبينا محمد (صلى الله عليه واله وسلم)

الى---- من علمني العطاء دون انتظار ونصائحه خير دليل لي في الحياة

ابي

الى---- الشمعة المتقدة التي أنارت و تنير ظلمة حياتي

أمي

الى---- رمز الحب وبلسم الشفاء ومن كانت لي خير سند في الحياة

زوجتي

الى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة رياحين حياتي

أخوتي

الى---- فلذات كبدي و عيوني التي أنظر بها الى عالمي

أولادي

الى---- من شاركوني هموم الدراسة والبحث

أصدقائي

الباحث

Abstract:-

In this study the preparation of the new azo reagents namely, 2-[(4-methylphenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (4- MPADPI) and 2-[(2,6-dimethyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole(2,6-DMPADP) by reacting adiazonium salt of amino compound with the starting material (4 ,5- diphenyl imidazole) has been studied .Utility of (4- MPADPI) and (2,6-DMPADPI)are extracting reagent in the solvent extraction of the Co (II) was investigated. Effect of the various parameters on the extraction process were investigated aiming to reach best values for the distribution ratio and percent of extraction (%E). The best pH were (8) for the extraction of the Co (II) by both reagents (4- MPADPI) and (2 ,6- DMPADPI). The best period for equilibrium extraction process of Co (II) was (15) minute when extracted with (4 - MPADPI) and (10) minute when extracted with (2,6-DMPADPI).The results showed the distribution ratio increases with increase of Co (II) till it reaches the best value of(D) at the concentration of $(10.179 \times 10^{-4} \text{ M})$ for (4-MPADPI)reagent and $(6.787 \times 10^{-4} \text{ M})$ for(2,6-DMPADPI) reagent. Chloroform was the best solvent for the extraction of the cobalt (II) ,(D) and (%E) values of the extracted complex was not affected by dielectric constant values of the solvent.

Investigating the role of the temperature on the extraction indicated that(D) values decrease with increase of the temperature and by calculating the functions $(\Delta H_{\text{ex}}, \Delta S_{\text{ex}}, \Delta G_{\text{ex}})$ revealed that extraction of Co (II) by two reagents (4- MPADPI) , (2,6- DMPADPI) is an (Exothermic) process. To evaluate the effect of presence of cations and anion as common interfering on the extraction of

Co (II) , the results indicated that existence of the cations leads to an appreciable decrease in (D) and (%E) values , while existence of the anions has an irregular effect. Concerning the "Salting out" effect using the salt ammonium chloride the study showed (D) and (%E) values decrease for the extraction of Co (II) by (4-MPADPI) and the (D), (%E) values increase when the Co (II) extracted by (2,6-DMPADPI). The study also showed that batch extraction technique enhanced the extraction efficiency. Also studying synergism effect of reagents on the extraction and the results showed the increase of (D) value and (%E) when used the synergism of reagents. The enrichment extraction technique lead to decrease in (D) and (%E) values. The stoichiometry of the extraction is determined by two methods Mole ratio method and Job's method . It was found to be (M: L) (1 :2) . Performed "Uv-Vis" spectroscopy and (FT - IR) spectroscopy for reagents (4-MPADPI) , (2,6-DMPADPI) and complexes with Co (II), these spectroscopies shows (λ_{max}) for reagent (4-MPADPI) was ($\lambda_{max}=429\text{nm}$) and ($\lambda_{max}=425\text{nm}$) for reagent (2,6-DMPADPI) while the maximum wave length for Co (II) complex was ($\lambda_{max}=521\text{nm}$) with (4- MPADPI) and ($\lambda_{max}=439\text{nm}$) with (2,6- DMPADPI). In addition (FT- IR) spectrums showed coordination between metal and reagent . Also the measurement (CHN) of the reagents . Other physical constant namely , the melting point of the extracted complexes was found to be (225 -227) C° for Co (II) complex with (4- MPADPI) and (190 -192) C° for Co (II) complex with (2,6- DMPADPI) , molar conductivity . Also the new study for determination of Co (II) ion in organic phase was began . The results were evaluated using (RSD%).

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير كاشفي الأزو الجديدين 2-[[4- (مثيل فنيل)أزو]-5,4- ثنائي فنيل اميدازول (4-MPADPI) و 2-[[6, 2- ثنائي مثيل فنيل) أزو]-5,4- ثنائي فنيل اميدازول(2,6-DMPADPI) وذلك من ازواج ملح الديازونيوم لمركبات الأمين مع 4, 5- ثنائي فنيل اميدازول . كما تضمنت الدراسة امكانية استخدام الكاشفين المحضرين في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محاليله المائية ولغرض التوصل الى افضل قيم لنسب التوزيع وبالتالي افضل نسب استخلاص تم دراسة العديد من العوامل التي تؤثر عليها. ومنها الدالة الحامضية حيث اوضحت النتائج التي تم التوصل اليها ان الدالة الحامضية الفضلى لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع كلا الكاشفين هي (pH=8) وان افضل زمن اتزان لعملية استخلاص الكوبلت الثنائي هو (15) دقيقة عند استخلاصه مع (4-MPADPI) و (10) دقائق عند استخلاصه مع (2,6-DMPADPI). لقد بينت النتائج ان قيمة نسبة التوزيع تزداد بزيادة تركيز الأيون الى ان تصل الى اعلى نسبة في عملية الاستخلاص مع الكاشف (4-MPADPI) عند تركيز $(10.179 \times 10^{-4} M)$ ومع الكاشف (2,6-DMPADPI) عند التركيز $(6.787 \times 10^{-4} M)$ واوضحت النتائج ان الكلوروفورم هو افضل مذيب للكاشفين المستخدمين في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي وان قيمة نسبة التوزيع وبالتالي النسبة المئوية للاستخلاص لا تعتمد على ثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي. لقد لوحظ ان درجة الحرارة تأثير في قيم نسبة التوزيع اذ تقل قيم نسبة التوزيع بزيادة درجة الحرارة مما يعني ان التفاعل باعث للحرارة (Exothermic) وجرى حساب بعض الدوال الترموديناميكية $(\Delta H_{ex}, \Delta S_{ex}, \Delta G_{ex})$ وعند دراسة تأثير وجود عدد من الكاتيونات والانيونات الشائعة كمتداخلات في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي اوضحت الدراسة ان وجود تراكيز متباينة من الكاتيونات لها تأثير سلبي في قيم نسب التوزيع والاستخلاص في حين يكون للانيونات تأثير متباين في هذه القيم سواء استخلصت بواسطة الكاشف (4-MPADPI) او الكاشف (2,6-DMPADPI) اما عملية التملح بكلوريد الأمونيوم فأنها ادت الى انخفاض في نسبة التوزيع والاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) بينما ازدادت النسبة عند

استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI). اظهرت الدراسة ايضا زيادة كفاءة الاستخلاص باستخدام طريقة الدفعات. تم دراسة تأثير توليف الكاشفين لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي وقد اظهرت نتائج الدراسة ان قيمة نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص ازدادت عند توليف الكاشفين. لقد لوحظ ان كفاءة الاستخلاص تقل عند استخدام حجوم كبيرة من الطور المائي مع حجم صغير وثابت من الطور العضوي. وتم ايضا تعيين تكافؤية المعقدتين المستخلصين باستخدام طريقة جوب للتغيرات المستمرة وطريقة النسب المولية وبينت النتائج ان نسبة كلا الكاشفين الى الايون (2:1)، (L:M) وجرى حساب قيم ثابت الاستقرار للمعقدتين. اجريت دراسات طيفية (اطياف الاشعة المرئية- ما فوق البنفسجية) و (اطياف الاشعة تحت الحمراء) للكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) ومعقديهما مع ايون الكوبلت الثنائي وتحديد الطول الموجي لأعظم امتصاص (λ_{max}) والتي كانت ($\lambda_{max}=429nm$) للكاشف (4-MPADPI) و ($\lambda_{max}=424nm$) للكاشف (2,6-DMPADPI) واما الاطول الموجية لأعظم امتصاص لمعقدات الكوبلت الثنائي مع الكاشفين هي ($\lambda_{max}=521nm$) مع الكاشف العضوي (4-MPADPI) و ($\lambda_{max}=439nm$) مع الكاشف العضوي (2,6-DMPADPI) اما اطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) فقد اوضحت حصول الارتباط التناسقي للأيون مع الكاشفين قيد الدراسة.

وتم دراسة التحليل الكمي الدقيق للعناصر للكاشفين ولقد بين ان النتائج النظرية مقارنة الى النتائج العملية ودرست عدد من الصفات الفيزيائية للمعقدتين، حيث تم تعيين درجة انصهار المعقدتين ووجد ان قيمتها لمعقدي Co(II) مع الكاشف (4-MPADPI) تتراوح بين ($225-227^{\circ}C$) والكاشف (2,6-DMPADPI) تتراوح بين ($190-192^{\circ}C$) وتم قياس التوصيلية المولارية للمعقدتين ودرست طريقة جديده لتعيين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي من خلال رسم منحنى المعايرة لعدد من محاليل ايون الكوبلت الثنائي بعد استخلاصه مع الكاشفين كل على حده وتم معالجة النتائج احصائيا من خلال حساب قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (RSD%).

المحتويات

الصفحة	الموضوع	الرقم
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VIII	قائمة الاشكال	
X	قائمة الجداول	
XII	قائمة الرموز والمختصرات	
	<i>الفصل الاول : المقدمة</i>	-1
1	الاستخلاص بالمذيب	1-1
2	معامل التوزيع ونسبة التوزيع	2-1
3	النسبة المئوية للاستخلاص	3-1
4	انتقائية وكفاءة الفصل	4-1
5	العوامل المؤثرة في كفاءة الفصل	5 -1
7	انظمة الاستخلاص	6-1
7	نظام توزيع الجزيئات البسيطة	1-6-1
8	انظمة تعتمد على حصول توازنات كيميائية في احد الاطوار	2-6-1
8	الترابط الايوني	1-2-6-1
9	الاستخلاص عن طريق التمذوب	2-2-6-1
9	تكوين المعقدات المخلبية	3-2-6-1
11	تقنيات الاستخلاص	7-1
11	استخلاص الدفعات الصغيرة	1-7-1
11	الاستخلاص المستمر (المتواصل)	2-7-1
12	الكواشف العضوية	8-1
12	مركبات الأزو	9-1
14	مركبات الأزو المتجانسة	1-9-1
15	مركبات الأزو غير متجانسة	2-9-1

16	الكواشف المستخدمة في الدراسة	10-1
16	2-[(4-مethyl فنيل)ازو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول	1-10-1
17	2-[(2,6-ثنائي ميثيل فنيل)ازو]-4,5-ثنائي فنيل اميدازول	2-10-1
17	استعمالات مركبات الأزو اميدازول	11-1
20	الكوبلت تواجهه واستخداماته	12-1
21	مركبات الكوبلت الثنائية	13-1
23	ملخص الدراسات السابقة لاستخلاص الكوبلت	14-1
34	الهدف من الدراسة	15-1
	الفصل الثاني : الجزء العملي	-2
35	الاجهزة المستخدمة في الدراسة	1-2
37	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
39	تحضير الكاشفين العضويين	3-2
39	تحضير الكاشف 2-[(4-methylphenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole	1-3-2
40	تحضير الكاشف 2-[(2,6-dimethylphenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole	2-3-2
41	تحضير المحاليل القياسية	4-2
41	تحضير محلول الكوبلت الثنائي القياسي	1-4-2
41	تحضير محلول ثايوسيانات الامونيوم	2-4-2
41	تحضير محلول حامض الاسكوريك	3-4-2
41	تحضير محلول الكاشف الجديد (4-MPADPI)	4-4-2
41	تحضير محلول الكاشف (2,6-DMPADPI)	5-4-2
42	تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم	6-4-2
42	تحضير محاليل الايونات الموجبة	7-4-2
42	تحضير محاليل الايونات السالبة	8-4-2
42	تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك	9-4-2
42	تحضير محلول حامض النتريك	10-4-2
43	تدابير العمل	5-2
43	بناء منحنى المعايرة	1-5-2
43	استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI)	2-5-2

44	استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)	3-5-2
44	تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي	4-5-2
45	تعيين نسبة التوزيع (D)	5-5-2
46	دراسة تأثير العوامل المختلفة على قيم نسب التوزيع	6-5-2
46	تأثير تغير القوة الحامضية على قيمة نسبة التوزيع	1-6-5-2
46	تأثير زمن الرج(زمن التماس) في قيمة نسبة التوزيع	2-6-5-2
46	تأثير تركيز العنصر في قيمة نسبة التوزيع	3-6-5-2
47	تأثير قطبية المذيب العضوي في قيمة نسبة التوزيع	4-6-5-2
47	تأثير عملية التملح في قيمة نسبة التوزيع	5-6-5-2
47	تأثير طريقة الدفعات بالاستخلاص	6-6-5-2
48	تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في قيمة نسبة التوزيع	7-6-5-2
48	تأثير الاستخلاص بطريقة الإغناء (تقنية التركيز الحجمي)	8-6-5-2
48	تأثير وجود الايونات السالبة على الاستخلاص	9-6-5-2
49	تأثير وجود الايونات الموجبة على الاستخلاص	10-6-5-2
49	تأثير درجة الحرارة في قيمة نسبة التوزيع	11-6-5-2
50	تأثير توليف الكاشفين بتغير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع	12-6-5-2
50	دراسة تكافؤية المعقدتين المستخلصين	6-2
50	طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة)	1-6-2
50	طريقة النسب المولية	2-6-2
51	الدراسات الطيفية	7-2
51	دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية	1-7-2
51	دراسة طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء	2-7-2
52	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	3-7-2
52	طيف الامتصاص الذري للمعقدتين	8-2
52	تحضير المعقدتين الصليبين	9-2
53	تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعقدتين	10-2
53	تعيين درجة انصهار الكاشفين والمعقدتين	1-10-2
53	قياس التوصيلية الكهربائية النوعية للمعقدتين المستخلصين	2-10-2

54	دراسة تطوير طريقة جديدة لتعيين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي	11-2
54	أعداد النماذج المستخدمة في التحليل	12-2
54	أنموذج الشعر	1-12-2
55	أنموذج فيتامين B12	2-12-2
55	تقدير عنصر الكوبلت في النماذج المستخدمة في التحليل	13-2
56	المعالجة الإحصائية للنتائج	14-2
	الفصل الثالث -النتائج والمناقشة	3
57	منحنى المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي	1-3
58	دراسة العوامل المختلفة المؤثرة في قيم نسبة التوزيع	2-3
58	تأثير الدالة الحامضية في قيم نسبة التوزيع	1-2-3
60	تأثير زمن الرج على قيم نسبة التوزيع	2-2-3
61	تأثير تركيز ايون الكوبلت الثنائي على قيم نسبة التوزيع	3-2-3
64	تأثير المذيب العضوي على قيم نسبة التوزيع	4-2-3
67	تأثير عملية التلميح على قيم نسبة التوزيع	5-2-3
68	تأثير تقنية الدفعات الصغيرة على قيم نسبة التوزيع	6-2-3
68	تأثير اضافة عوامل الأكسدة والاختزال على قيم نسبة التوزيع	7-2-3
70	تأثير الاستخلاص بطريقة الاغناء (تقنية التركيز الحجمي) على قيم نسبة التوزيع	8-2-3
71	تأثير الأيونات الدخيلة	9-2-3
71	تأثير اضافة بعض الايونات السالبة على قيم نسبة التوزيع	1-9-2- 3
73	تأثير اضافة بعض الايونات الموجبة على قيم نسبة التوزيع	2-9-2- 3
75	تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص وحساب بعض الدوال الترموديناميكية	10-2-3
78	تأثير توليف الكاشفين على قيم نسب التوزيع	11-2-3
79	تعيين تكافؤية المعقدين المستخلصين	3-3
79	طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة)	1-3-3
81	طريقة النسب المولية	2-3-3
83	حساب استقراره المعقدين المستخلصين في الطور العضوي	4-3
84	الدراسات الطيفية	5-3
84	اطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية UV-vis-Spectra	1-5-3

87	Infrared Spectra اطياف الأشعة تحت الحمراء	2-5-3
92	التحليل الكمي الدقيق للعناصر (CHN)	3-5-3
93	تقدير النسبة المئوية للكوبلت في المعقدين باستخدام طيف الامتصاص الذري	6-3
94	تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعقدين المحضرين	7-3
94	تعيين درجة انصهار المعقدين المحضرين	1-7-3
94	قياس التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدين المحضرين	2-7-3
95	دراسة تطوير طريقة لتعيين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي	8-3
97	الشكل الفراغي المقترح للمعقدين المستخلصين	9-3
98	التطبيقات	10-3
99	المعالجة الاحصائية للنتائج	11-3
100	الاستنتاجات	
102	التوصيات	
103	المصادر	

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	الشكل يوضح منحنى المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي	57
2-3	الشكل يوضح تأثير اختلاف تركيز ايون Co(II) باستخدام الكاشف (4-MPADPI) في الاستخلاص	63
3-3	الشكل يوضح تأثير اختلاف تركيز ايون Co(II) باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI) في الاستخلاص	63
4-3	الشكل يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على الاستخلاص لأيون Co (II) باستخدام الكاشف (4-MPADPI)	65
5-3	الشكل يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على الاستخلاص لأيون Co (II) باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)	66
6-3	الشكل يوضح تأثير درجة الحرارة في استخلاص ايون Co(II) مع الكاشف (4-MPADPI)	76
7-3	الشكل يوضح تأثير درجة الحرارة في استخلاص ايون Co(II) بواسطة الكاشف (2,6-DMPADPI)	77
8-3	الشكل يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لاستخلاص ايون Co(II) بواسطة الكاشف (4-MPADPI)	81
9-3	الشكل يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لاستخلاص ايون Co(II) بواسطة الكاشف (2,6-DMPADPI)	81
10-3	الشكل يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص Co(II) مع الكاشف (4-MPADPI)	82
11-3	الشكل يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص Co(II) مع الكاشف (2,6-DMPADPI)	82
12-3	الشكل يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للمحلول المائي لأيون الكوبلت الثنائي	84
13-3	الشكل يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمعقد ايون الكوبلت الثنائي مع ثايوسيانات الامونيوم	85
14-3	الشكل يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف (4-MPADPI)	85

86	الشكل يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمعقد ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI)	15-3
86	الشكل يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف (2,6-DMPADPI)	16-3
87	الشكل يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمعقد ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI)	17-3
91	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الاولية (4,5-diphenylimidazole)	18-3
91	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (4-MPADPI)	19-3
91	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد (Co ²⁺) مع الكاشف (4-MPADPI)	20-3
92	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (2,6-DMPADPI)	21-3
92	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد (Co ²⁺) مع الكاشف (6-MBTABP)	22-3
96	الشكل يوضح منحنى معايرة لأيون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=521 \text{ nm}$)	23-3
96	الشكل يوضح منحنى معايرة لأيون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=439 \text{ nm}$)	24-3
97	الشكل يوضح الشكل الفراغي المقترح لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI)	25-3
97	الشكل يوضح الشكل الفراغي المقترح لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI)	26-3

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	يظهر تأثير الدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (4-MPADPI)	58
2-3	يظهر تأثير الدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)	59
3-3	يظهر تأثير زمن الرج في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (4-MPADPI)	60
4-3	يظهر تأثير زمن الرج في الاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)	61
5-3	يظهر تأثير تركيز الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI) في الاستخلاص	62
6-3	يظهر تأثير تركيز الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI) في الاستخلاص	62
7-3	يظهر تأثير قطبية المذيب العضوي في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (4-MPADPI)	64
8-3	يظهر تأثير قطبية المذيب العضوي في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (2,6-DMPADPI)	65
9-3	يظهر تأثير عملية التلميح في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI)	67
10-3	يظهر تأثير طريقة الدفعات في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI)	68
11-3	يظهر تأثير عوامل الاكسدة والاختزال في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI)	69
12-3	يظهر تأثير طريقة الاغناء على استخلاص الكوبلت (II) مع (4-MPADPI)	70
13-3	يظهر تأثير طريقة الاغناء على استخلاص الكوبلت (II) مع (2,6-DMPADPI)	71
14-3	يظهر تأثير بعض الايونات السالبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (4-MPADPI)	72
15-3	يظهر تأثير بعض الايونات السالبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (2,6-DMPADPI)	72
16-3	يظهر تأثير إضافة الايونات الموجبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (4-MPADPI)	74

74	يظهر تأثير إضافة الايونات الموجبة في استخلاص (Co^{2+}) مع (2,6-DMPADPI)	17-3
75	يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت (II) مع (4-MPADPI) عند درجات حرارية مختلفة	18-3
76	يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت (II) مع (2,6-DMPADPI) عند درجات حرارية مختلفة	19-3
77	يظهر قيم الدوال الثرموديناميكية لاستخلاص الكوبلت (II) بواسطة (4-MPADPI)	20-3
78	يظهر قيم الدوال الثرموديناميكية لاستخلاص الكوبلت (II) بواسطة (2,6-DMPADPI)	21-3
79	يظهر تأثير توليف الكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) في استخلاص الكوبلت (II)	22-3
80	يظهر نتائج طريقة جوب (المتغيرات المستمرة) لأيون الكوبلت (II) مع الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم	23-3
80	يظهر نتائج طريقة جوب (المتغيرات المستمرة) لأيون الكوبلت (II) مع الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم	24-3
83	يظهر قيمة درجة التفكك وقيمة ثابت الاستقرار للمعقدين المستخلصين	25-3
90	يظهر قيم ترددات الأشعة تحت الحمراء بوحدة (cm^{-1}) لكل من الكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) والمعقدين المستخلصين	26-3
93	يظهر القيم المتحصلة عمليا للتحليل الكمي الدقيق للعناصر والقيم المحسوبة نظريا للكاشفين	27-3
93	النسبة المئوية لعنصر الكوبلت في المعقدين المحضرين باستخدام طيف الامتصاص الذري	28-3
94	يظهر قيم درجات الانصهار للكاشفين والمعقدين المستخلصين	29-3
94	يظهر قيم التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين	30-3
98	تقدير الكوبلت في نماذج الشعر وفيتامين B_{12} بواسطة الكاشفين والامتصاص الذري اللهبى	31-3
99	يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي لاستخلاص تراكيز مختلفة من (Co^{2+}) مع الكاشف (4-MPADPI)	32-3
99	يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي لاستخلاص تراكيز مختلفة من (Co^{2+}) مع الكاشف (2,6-DMPADPI)	33-3

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز او المختصر	المعنى
Alamine 336-m-xylene	C ₁₀ aliphatic substituted ternary amine (90%) - Hydrochloric acid (37%) solution on w/v basis
AOT	bis(2-ethylhexyl)sulfo succinate sodium salt
BPY	2-benzyl pyridine
BTAHQ	5-(2-benzo thiazolyl azo)-8-hydroxy quinolone
CDFAs	N,N-carbonyl difatty amides
4-CIMePADPI	2-[(4-chloro-2-methoxyphenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole
4-CMePADPI	2-[(4-Carboxy methyl phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole
Cyanax 272	bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphonic acid
Cyanax 923	trialkyl phosphine oxides
Cyanax 302	bis(2,4,4-trimethyl pentyl)mono thio phosphonic acid
DATS	2,4-di hydroxyl aceto phenoe thio micarbazone
DBA	dibenzyl amine
D ₂ EHPA	di(2-ethylhexyl)phosphoric acid
2,6-DMPADPI	2-[(2,6-dimethyl phenyl) azo] -4,5-diphenyl imidazole
DPTH	1,5-bis(di-2-pyridyl)methylene thio carbohydrazide
HA	2-heptyl-2-methyl nonanoic acid
HN	O-diphenyl amino benzoic acid
HPMNP	1-phenyl-3-methyl-4-(P-nitro benzoyl)pyrazolone
HTTA	Thenoyl triflouro acetone
Kd	Distribution Coefficient
L	Ligand
LIX63	An aliphatic α -hydroxy oxime with 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oneoxime
MBBAI	2,2-[O-Tolidine-4,4-bis azo]-bis-[4,5-diphenyl imidazole]
6-MBTABP	2-[(6-methoxy-2-benzthiazolyl)azo]-4-benzyl phenol
6-MBTADI	2-[(6-methoxy -2-benzo thiazolyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole
6-MeBTADI	2-[(6-methyl-2-benzo thiazolyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole
Me-BTAP	2-[2-(6-methyl benzo thiazolyl azo)]-4-amino phenol
4-MPADPI	2-[(4-methyl phenyl)azo]-4,5-di phenyl imidazole
α -NADPI	2-[2-(α -naphthyl azo)]-4,5-diphenyl imidazole

Nitron,Nt	1,4-diphenyl-3-(phenyl amino)-1H-1,2,4-triazole
6-NO ₂ BTADI	2-[(6-nitro-2-benzo thiazolyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole
OPPA	n- octyl(phenyl)phosphonic acid
PAR	4-(2-Pyridylazo)resorcinol
PC88 A	2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester
RSD%	Relative Standard deviation
STTA	[1,1,1-triflouro-4-(2-thienyl)-4-mer-captoput-en-3-2-one)]
TBP	tri-n-butyl phosphate
TIBPS	[(CH ₃ -CH ₂ -(CH ₃)-CH ₂)- CH ₂) ₃ P=S)]
TOPS99	di-2-ethylhexyl phosphoric acid
Versa tic 10	Neo decanoic acid
XAD	Poly styrene-divinyl benzene polymer

Abstract:-

In this study the preparation of the new azo reagents namely, 2-[(4-methylphenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole (4- MPADPI) and 2-[(2,6-dimethyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole(2,6-DMPADP) by reacting adiazonium salt of amino compound with the starting material (4 ,5- diphenyl imidazole) has been studied .Utility of (4- MPADPI) and (2,6-DMPADPI)are extracting reagent in the solvent extraction of the Co (II) was investigated. Effect of the various parameters on the extraction process were investigated aiming to reach best values for the distribution ratio and percent of extraction (%E). The best pH were (8) for the extraction of the Co (II) by both reagents (4- MPADPI) and (2 ,6- DMPADPI). The best period for equilibrium extraction process of Co (II) was (15) minute when extracted with (4 - MPADPI) and (10) minute when extracted with (2,6-DMPADPI).The results showed the distribution ratio increases with increase of Co (II) till it reaches the best value of(D) at the concentration of $(10.179 \times 10^{-4} \text{ M})$ for (4-MPADPI)reagent and $(6.787 \times 10^{-4} \text{ M})$ for(2,6-DMPADPI) reagent. Chloroform was the best solvent for the extraction of the cobalt (II) ,(D) and (%E) values of the extracted complex was not affected by dielectric constant values of the solvent.

Investigating the role of the temperature on the extraction indicated that(D) values decrease with increase of the temperature and by calculating the functions $(\Delta H_{\text{ex}}, \Delta S_{\text{ex}}, \Delta G_{\text{ex}})$ revealed that extraction of Co (II) by two reagents (4- MPADPI) , (2,6- DMPADPI) is an (Exothermic) process. To evaluate the effect of presence of cations and anion as common interfering on the extraction of Co (II) , the results indicated that existence of the cations leads

to an appreciable decrease in (D) and (%E) values, while existence of the anions has an irregular effect. Concerning the "Salting out" effect using the salt ammonium chloride the study showed (D) and (%E) values decrease for the extraction of Co (II) by (4-MPADPI) and the (D), (%E) values increase when the Co (II) extracted by (2,6-DMPADPI). The study also showed that batch extraction technique enhanced the extraction efficiency. Also studying synergism effect of reagents on the extraction and the results showed the increase of (D) value and (%E) when used the synergism of reagents. The enrichment extraction technique lead to decrease in (D) and (%E) values. The stoichiometry of the extraction is determined by two methods Mole ratio method and Job's method. It was found to be (M: L) (1 :2). Performed "Uv-Vis" spectroscopy and (FT - IR) spectroscopy for reagents (4-MPADPI), (2,6-DMPADPI) and complexes with Co (II), these spectroscopies shows (λ_{\max}) for reagent (4-MPADPI) was ($\lambda_{\max}=429\text{nm}$) and ($\lambda_{\max}=425\text{nm}$) for reagent (2,6-DMPADPI) while the maximum wave length for Co (II) complex was ($\lambda_{\max}=521\text{nm}$) with (4-MPADPI) and ($\lambda_{\max}=439\text{nm}$) with (2,6-DMPADPI). In addition (FT-IR) spectrums showed coordination between metal and reagent. Also the measurement (CHN) of the reagents. Other physical constant namely, the melting point of the extracted complexes was found to be (225 -227) C° for Co (II) complex with (4-MPADPI) and (190 -192) C° for Co (II) complex with (2,6-DMPADPI), molar conductivity. Also the new study for determination of Co (II) ion in organic phase was began. The results were evaluated using (RSD%).

Solvent extraction

(1-1) الاستخلاص بالمذيب

على الرغم من أن الاستخلاص بالمذيب يعد من الطرائق القديمة كإحدى طرائق الفصل الكيماوي إلا أنها اكتسبت في السنين الأخيرة موقعا متميزا كإحدى تقنيات الفصل ذات الفعالية القوية، وذلك لسهولة وبساطتها واتساع مدى تطبيقاتها⁽¹⁾. والاستخلاص بالمذيب من طرائق الفصل غير المباشرة وذلك لأن الطور المساعد يضاف من قبل المحلل الكيميائي ولا ينشأ نتيجة التفاعل الكيميائي⁽²⁾. وهي طريقة اقتصادية مهمة وذات كفاءة عالية في تنقية المعادن وفصل العناصر بعضها مع البعض الآخر مثل الحديد والخراسين والنيكل والكوبلت ---- الخ وتنقيتها من الشوائب الأخرى وفصل المواد النشطة إشعاعيا ويدخل في علوم البيئة والعلوم الطبية والبيولوجية⁽³⁾. وتم استخدام الاستخلاص لفصل عناصر الاتربة النادرة (Rear earth elements) ومجموعة اليورانيوم الانتقالية التي اعتمدت كأحد القواعد الأساسية في مشروع مناهاتن (Manhattan project) لفصل العناصر المستخدمة في تطوير القنبلة الذرية وكانت الطريقة العلمية الوحيدة المتوفرة لإنتاج عنصر (Pu^{231}) المستخدم في المفاعل التوليدي قبل استخدام الفصل الكروماتوغرافي المعروفة التي بدأت بالظهور حوالي عام (1950). أن عملية الاستخلاص بالمذيب تعني بالمفهوم الواسع عمليات استخلاص صلب - سائل وعمليات استخلاص سائل - سائل، يطلق عادة على عمليات استخلاص صلب - سائل اسم الإذابة الانتقائية إذ يعامل الانموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي) يذيب احد المكونات من دون المكونات الأخرى للأنموذج⁽⁴⁾. أما عمليات استخلاص سائل - سائل فتعتمد على توزيع وانتقال المذاب بين طورين سائلين لا يمتزجان ولا يتأثران بعضهما مع بعض⁽⁵⁾، وأن هذا المذاب سوف يخضع لعملية اتزان وتحصل عملية الاتزان عادة عند تساوي الطاقة الحرة للمادة المذابة في كلا الطورين، وأن الاستخلاص بالمذيب يوظف مبدأ التوزيع بين الأطوار كمبدأ للفصل الذي يتضمن عبور مادة ما خلال الحدود الفاصلة بين الأطوار ووضع كبس قاعدة الأطوار⁽³⁾ (Phase rule) كما يلي :-

$$P + V = C + 2 \dots\dots\dots (1-1)$$

حيث P = عدد الأطوار ، V = درجات الحرية او المتغيرات ، C = عدد المكونات

في الاستخلاص بالمذيب نحن نتعامل مع طورين (P=2) وملح يتوزع بينهما (C=1)، وبما أن العمل يجري تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة سيكون عدد المتغيرات التي يمكن أن يوصف فيها النظام هو التركيز وهذا يعني إذا أخذنا التركيز في طور سيكون التركيز في الطور الآخر ثابت ولذا فهناك علاقة بين تركيز الملح بين الطورين. كذلك هناك عدد من المذيبات التي تستخدم في عمليات الاستخلاص بالمذيب وقد تكون غير قطبية مثل البنزين والهيبتان وقد تكون قطبية مثل الاسيتون وولات الاثيل والتي لها دور كبير في عملية الاستخلاص لذا يجب معرفة قطبية المذيب واختيار المذيب المناسب له (6).

(2-1) معامل التوزيع ونسبة التوزيع

Distribution coefficient and distribution ratio

أن انتقال جزيئات المذاب بين طورين مائي وعضوي غير ممترجين مع بعضهما هي عملية ديناميكية إذ أن هناك انتقال مستمر لجزيئات المذاب من الطور المائي إلى الطور العضوي وبالعكس حتى تتساوى حالة الاتزان عند تساوي الطاقة الحرة للمذاب في كلا الطورين، أي عندما يتساوى الجهد الكيميائي للمكون في الطور الأول مع الجهد الكيميائي للمكون نفسه في الطور الثاني، ويمكن إيجاد الجهد الكيميائي (الطاقة الحرة) للمذاب في الطور الأول وجهده الكيميائي (الطاقة الحرة) في الطور الثاني كما في الصيغة الخاصة لمعادلة (Nernst) (7) :-

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln[X_1] \dots \dots \dots (2-1)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln[X_2] \dots \dots \dots (3-1)$$

μ_1 ، μ_2 الجهد الكيميائي (الطاقة الحرة) للمذاب في الطور الأول والثاني على التوالي.

μ_1° ، μ_2° الجهد الكيميائي القياسي للمذاب في الطور الأول والثاني على التوالي.

$[X_1]$ ، $[X_2]$ التراكيز المولارية للمذاب في الطورين الأول والثاني على التوالي .

R الثابت العام للغازات .

T درجة الحرارة المطلقة .

وعند الاتزان فإن $\mu_2 = \mu_1$ أي أن :-

$$\mu_{1+} RT \ln[X_1] = \mu_{2+} RT \ln[X_2] \dots \dots \dots (4-1)$$

وبترتيب المعادلة أعلاه نحصل على $\frac{[X_1]}{[X_2]} = \exp\left(\frac{-\Delta^\circ \mu}{RT}\right) = K_d \dots \dots \dots (5-1)$

حيث أن K_d هو معامل التوزيع Distribution coefficient وتصبح هذه المعادلة صحيحة عندما تكون دقائق المذاب في الطور الأول والثاني على نفس الحالة أو التركيب الجزيئي وتعبير اخر :-

$$Kd = \frac{\text{التركيز المولاري للمذاب في الطور الاول}}{\text{التركيز المولاري للمذاب في الطور الثاني}} \dots \dots \dots (6-1)$$

ولكن وجود المذاب على الحالة الجزيئية نفسها في الطورين صعب ونادر عند إجراء عمليات اتحاد أو تفكك و تكوين معقدات في اغلب الأحيان ولهذا السبب يستعاض عن معامل التوزيع (K_d) بما يسمى بنسبة التوزيع (D) (Distribution ratio)

$$D = \frac{\text{التركيز الكلي للمذاب بكل اشكاله تواجده في الطور الاول}}{\text{التركيز الكلي للمذاب بكل اشكاله تواجده في الطور الثاني}}$$

(3-1) النسبة المئوية للاستخلاص The percent of extracted (%E)

أن نسب التوزيع (D) هي كمية ثابتة لا تعتمد على النسبة الحجمية للأطوار ، أما الجزء المستخلص من المذاب فيعتمد على النسبة الحجمية للمذيب، فإذا كان الحجم المستخدم من المذيب العضوي اكبر فعند ذلك يجب أن تذوب كمية اكثر من المذاب في هذه الطبقة للمحافظة على قيمة ثابتة للتركيز ، أن الجزء المستخلص من المذاب يساوي عدد ملي مولات المذاب في الطبقة العضوية مقسوما على مجموع ملي مولات المذاب الكلية ، وهكذا فإن النسبة المئوية المستخلصة⁽⁸⁾ تكون كما يلي :-

$$\%E = \frac{[S]_{org} V_{org}}{[S]_{org} V_{org} + [S]_{aq} V_{aq}} \times 100 \dots \dots \dots (7-1)$$

علما أن $[S]_{aq}$ ، $[S]_{org}$ تمثل التراكيز المولارية للمذاب المستخلص في الطورين العضوي والمائي على التوالي ، وأن V_{aq} ، V_{org} هما حجما الطبقة العضوية والمائية على التوالي ومن الممكن أن نلاحظ من هذه المعادلة أن النسبة المئوية للاستخلاص لها علاقة بنسبة التوزيع

$$\%E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \dots\dots\dots (8 - 1)$$

وعند تساوي حجم الطور المائي مع الطور العضوي ($V_{aq} = V_{org}$) تصبح النسبة المئوية للاستخلاص.

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \dots\dots\dots (9 - 1)$$

ويتبين من المعادلة (9-1) ان المذاب سيحتجز في الطور المائي عندما تكون (D) اقل من (0.001) ويستخلص كليا عندما تكون (D) اكثر من (1000) ويمكن لقيمة (%E) ان ترتفع من (99.8%-99.9%) عندما تتضاعف قيمة(D) من (500) الى (1000).

(4-1) انتقائية وكفاءة الفصل

Efficiency and Selectivity of extraction

تعدّ كفاءة الفصل من الأمور الأكثر أهمية في عمليات الاستخلاص، إذ أن المحلل الكيميائي يطمح إلى إيجاد الشروط الملائمة للوصول إلى طريقة فصل نموذجية خاصة للمكون المطلوب دون المكونات الأخرى ولا يمكن غالباً استخلاص مذاب معين كميّاً دون استخلاص وتداخل المذابات المشوشة الأخرى. أن إمكانية الفصل الكمي للمكونين A و B يعتمد على نسب التوزيع لكل مكون D_A و D_B فان معامل الفصل (α) Separation factor سيمثل النسبة بين قيم نسب التوزيع D للمكونين (A و B) كما يأتي:-

$$\alpha = D_A / D_B \dots\dots\dots (10 - 1)$$

أن حصول عملية فصل كفاءة تحدث عندما تكون نسبة التوزيع لأحد المواد صغيرة جداً (B) والأخرى كبيرة جداً (A) وعندما تكون قيمة معامل الفصل (α) كبيرة جداً و لكن عند تقارب قيم نسب التوزيع D للمكونين A و B تكون قيمة معامل الفصل α صغيره (تقترب من واحد أو تقل عن واحد) وفي هذه الحالة يحصل استخلاص للمكونين A و B بالكفاءة نفسها ويكون من الضروري الاستعانة ببعض الظروف الخاصة لأحد المكونات A أو B على حساب المكون الأخرى وإن قيمة معامل الفصل α يجب أن تكون على الأقل (10^5) لأغراض الفصل الكمي الجيد وتكون أكثر كفاءة بضبط نسب حجوم الطورين العضوي والمائي إن النسب الملائمة لأفضل فصل تعطى بمعادلة (بوش - دنسن) ⁽⁹⁾ Bush –Densen equation

$$\frac{V_o}{V_{aq}} = \sqrt{\frac{1}{D_A D_B}} \dots\dots\dots(11-1)$$

V_o = حجم الطور العضوي ، V_{aq} = حجم الطور المائي ، D_A = نسبة التوزيع للمكون A

D_B = نسبة التوزيع للمكون B

(5-1) العوامل المؤثرة في كفاءة الفصل

ان احتمالية انتقال كمية المادة المذابة A والموجودة في الطور رقم (1) إلى الطور رقم (2)

تتوقف على عوامل عدة يمكن أجمالها في المعادلة أدناه وهي :

$$\frac{m_{II}}{m_I + m_{II}} = f(W_1, W_2, V_1, V_2, n) = S \dots\dots\dots(12-1)$$

إذ أن S تمثل كفاءة الفصل .

m_I, m_{II} كمية المذاب A في الطور رقم (1) و رقم (2) على التوالي .

والعوامل المذكورة في المعادلة هي ⁽⁷⁾ :-

1- W_1 أو W_2 هي القوى المؤثرة بين الدقائق في الطور رقم (1) والطور رقم (2) وهذه القوى تتوقف على عوامل عديدة كالذوبانية وثابت حاصل الإذابة والتوزيع فضلا عن أنها تعكس علاقة التجاذب والتنافر بين الأطوار فيما بينها ومع جزيئات المذاب وبصورة عامة يمكن أجمال هذه القوى بما يأتي :

* امتلاك المذاب أو المذيب أو كليهما ثنائي القطب Dipole

* إمكانية خلق ثنائي القطب بالحث (Induce Dipole) عن طريق الحث مع دقائق أحد

الأصناف الأخرى التي تمتلك ثنائي القطب (Dipole)

* قوى غير قوى الاستقطاب مثل قوى التشتت Dispersion .

* قوى كيميائية كالقدرة على بناء شبكة أيونية أو تكوين أوامر هيدروجينية أو تكوين معقدات أو حصول تفاعلات أكسدة واختزال .

2- حجم الطور الأول V_1 والطور الثاني V_2 .

تعتمد كفاءة الفصل والنسبة المئوية للاستخلاص %E على قيمة نسبة التوزيع D والحجوم النسبية للطورين السائلين .

3- عدد مرات الاستخلاص (n) :

ويمثل عدد مرات إعادة عملية الاستخلاص للمكون الموجود في الطور رقم (1) باستعمال طور جديد رقم (2) وذلك يتطلب تقسيم الحجم الكلي للطور الجديد المضاف إلى دفعات تضاف في كل مرة في عمليات الاستخلاص مع الأخذ بنظر الاعتبار قيم نسب التوزيع للمكونات المفصولة لغرض تحديد عدم حدوث تلوث ونقصان في كفاءة عملية الاستخلاص .

Extraction System

(6-1) أنظمة الاستخلاص

هناك العديد من التصنيفات المختلفة والمتنوعة لأنظمة الاستخلاص، إذ يمكن أن تصنف

مبدئياً بالاعتماد على :-

- 1- طبيعة الأصناف المستخلصة .
- 2- ميكانيكية عملية الاستخلاص .
- 3- نوع المستخلص extractant أو المذيب المستخدم .

ألا أننا نلاحظ أن اغلب الأدبيات تصنف أنظمة الاستخلاص بطريقة ما تأخذ بنظر الاعتبار جميع

التصنيفات السابقة⁽⁹⁾ وكما يأتي :-

(1-6-1) نظام توزيع الجزيئات البسيطة Simple molecular extraction

يتضمن هذا النظام أقل قدر من التعقيدات من حيث التأثيرات والتفاعلات التي تحصل

في الطورين العضوي والمائي، ان القوى المؤثرة في هذا النظام المحدود وخاصة للمركبات

اللاعضوية هي قوى فيزيائية على الاغلب والقوى الاخرى(تكون اواصر هيدروجينية) ينبغي ان لا

يستهان بها. والمذيب العضوي المستخدم في هذا النظام عادة هو مذيب خامل لا يمتلك ذرات لها

القدرة على وهب الالكترونات وبالتالي لا تستطيع ان تكون اواصر تناسقية مع ايونات الفلز او

ايونات الهيدروجين (H^+) وبالتالي فهذه الايونات لا تستطيع التذوب في مثل هذه المذيبات. ان

المواد الجيدة الذوبان في المذيبات العضوية الخاملة والتي تخضع لهذا النظام تشمل (مذيبات غير

قطبية مثل رابع كلوريد الكربون) ومذيبات اخرى لها بعض القطبية والقدرة على تكوين اواصر

هيدروجينية مثل الكلوروفورم (لكن كلها لا تحتوي ذرات لها قابلية جيدة لوهب الالكترونات) . وهذه

محدودة تشمل الجزيئات العضوية ومن ضمنها المخليبات الفلزية مع الليكاندات العضوية (وهذه

تتكون عادة نتيجة لتفاعلات كيميائية بين الايون الفلزي وليكند عضوي مناسب). كما تشمل بعض

الفلزات والمركبات التي تمتلك معاملات توزيع ملحوظة بين طورين مائي وعضوي كما هو الحال مع بعض الغازات النبيلة والزيئق والهالوجينات وهاليدات الزيئق وهاليد الزمرة IVB و VB ورابع أوكسيد الأوسميوم ورابع أوكسيد الروثونيوم ورابع أوكسيد الجرمانيوم ومشابهها⁽⁹⁾.

(2-6-1) أنظمة تعتمد على حصول توازنات كيميائية في احد الأطوار

من المعروف جيدا ان قابلية ذوبان الاملاح اللاعضوية المتميأة (Hydrated Inorganic Salts) في الماء اكبر من قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزين بينما المركبات العضوية تكون أكثر ذوبانا في المذيبات العضوية وأقل ذوبانا في الماء ما لم تكن حاوية على مجاميع محبة للماء مثل (مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والسلفونيك وغيرها). ويمكن خفض ذوبانية الاملاح اللاعضوية (Inorganic Salts) عن طريق تفاعلها مع بعض الكواشف العضوية وتكوين مركبات أو جزيئات جديدة مع الكاشف العضوي الذي يعمل على طرد جزيئات الماء المتحدة مع الايونات الفلزية والتي هي من أسباب قابلية ذوبانها في الماء وتقود هذه الخاصية الكثير من الكواشف العضوية الى تكوين معقدات مع الايونات الفلزية والمعقدات المتكونة غير المشحونة تكون سهلة الذوبان في المذيبات العضوية وصعبة الذوبان في الماء (قوى تشتت) ويتم تكوين المعقدات في الأغلب عن طريق⁽⁹⁾ :-

1-2-6-1 الترابط الأيوني (Ion Association)

في هذه الطريقة يتم تكوين المعقدات من اتحاد مجموعة أيونية تضم الايونات اللاعضوية مع مجموعة أيونية معاكسة لها بالشحنة تضم الكاشف العضوي والمعقدات المتكونة تكون متعادلة الشحنة كبيرة الحجم وتسمى المعقدات الناتجة من هذا الاتحاد بالأزواج الأيونية غير المتفككة التي تسلك سلوك الجزيئة المتعادلة من وجهة النظر الثرموديناميكية⁽⁹⁾ .

وتقسم أنظمة الترابط الأيوني إلى :-

- 1- الترابط الأيوني البسيط (Simple ion association) .
- 2- ترابط ايوني مع معقد مخلبي Chelating and ion association .
- 3- التناسق البسيط والترابط الأيوني Simple . coordination and ion association .

ويضمّ هذا النظام :-

أ- المبادلات الايونية السائلة .

ب - تناسق عبر جزيئات الماء

ج - تكوين معقدات مع الأيثرات التاجية .

(2-2-6-1) الاستخلاص عن طريق التمدوب (Extraction by Solvation)

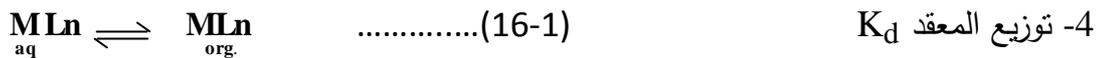
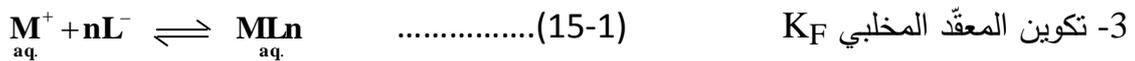
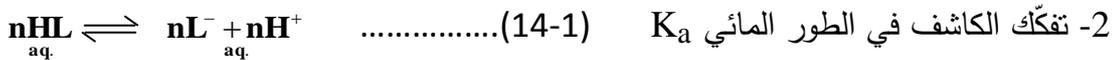
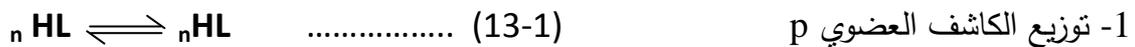
من المعروف أنه من الممكن استخلاص مركبات متعادلة على شكل أصناف MX إلا أن هذه الأصناف محدودة في كيمياء الاستخلاص ولكن عندما يكون هذا المركب غير مشبع تناسقياً وله القابلية على استقبال الإلكترونات ، فمن الممكن أن يستقبل الإلكترونات من المذيب نفسه وهذه المذيبات تشمل مركبات الكاربونيل ضعيفة القاعدية ، مثل الكيتونات والمذيبات الأوكسجينية ومركبات الفسفور العضوية المتعادلة (TBP)(Tri butyl Phosphate) وعندما يستقبل المركب غير المشبع الإلكترونات من المذيب ويتناسق معه يكون صنفاً جديداً كارهاً للماء (هيدروفوبي). وقد استخدمت لهذا الغرض مذيبات تحتوي على الفسفور⁽¹⁰⁾.

(3-2-6-1) تكوين المعقدات المخلبية (Chelate complexes formation)

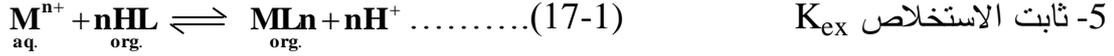
في هذا النوع من المعقدات فإن المعقد المخلبي المستقر يتكون من تناسق الايون الفلزي المركزي مع كاشف عضوي متعدد القاعدة . ان الهدف من تحويل الايون الفلزي الى معقد مخلبي هو تحويله الى صنف كارهاً للماء (هيدروفوبي) ، وهذا يعني شحنة واطئة، ويخلو قدر الإمكان من المجاميع المحبة للماء ، وهذا طبعا هو الأساس لكل عملية استخلاص . لذلك يجب أن يكون هناك

ميل قليل نحو الطور المائي، ويتم ذلك باستخدام كاشف عضوي مناسب يسمى الكاشف العضوي المستخدم بالأجنة (Ligand) أن اغلب الكواشف العضوية والحاوية على ذرة هيدروجين قابلة للاستبدال والتي تعمل بوصفها كلاجينات يرمز لها (HL) لتكوين معقدات (حلقية) مخلبية . ومن الأمثلة على ذلك اسيتونات الأستيل (acetyl acetones) والثنائي مثيل كلايوكسيم (DMG) وغيرها تعتبر هذه الكواشف مركبات عضوية شحيحة الذوبان في الماء تتحد عن طريق القاعدة المرافقة (L) مع الايونات الموجبة بشكل يقود إلى معادلة الايون الفلزي من جهة وتكوين معقد مخلبي من جهة أخرى فيصبح الايون مدفون في وسط حلقات يكونها الكاشف العضوي . ان المعقدات المخلبية او الحلقية يمكن استخلاصها بسهولة الى الطور العضوي وذلك لأنها قليلة الذوبان بالماء ، وهذا يعني كفاءة في زيادة الفصل، ويمكن تلخيص التوازنات التي تحصل في هذا النظام كالآتي:-

يتوزع الكاشف العضوي بين الطورين المائي والعضوي (معامل التوزيع P) ثم يحصل له تفكك في الطور المائي (ثابت تفكك K_a) ويتحد الجزء السالب من الأجنة مع الايون الفلزي لتكوين المعقد المخلبي (ثابت تكوين المعقد K_F) ثم يتوزع المعقد المتكون بين الطورين المائي والعضوي (ثابت أو معامل توزيع K_d) ويمكن تلخيص ذلك بالمعادلات الآتية :-



ويجمع المعادلات أعلاه نحصل على المعادلة النهائية لاستخراج ثابت الاستخلاص (pK_{ex}) وهو يمثل ثابت التوازن الكلي أو النهائي للتوازنات السابقة .



(7-1) تقنيات الاستخلاص

أن الهدف من نقل المذاب من محلول سائل إلى آخر هو أما فصل المادة المرغوب بها أو لتتقيتها في حالات تستخلص الشوائب وتبقى المادة المرغوبة في المحلول الأصلي ولكن في اغلب الحالات المفضلة تراح المادة المرغوبة من المحلول الاصيل الذي يبقى محتفظا بالشوائب. في بعض الاحيان يتم اختيار الطريقة تبعا لملائمتها ولكن في احيان اخرى يتحتم الاختيار بناء على قيم نسبة التوزيع وطبيعة النموذج ونوع المشكلة المطلوب حلها، وهناك طريقتان مهمتان تستعملان في عمليات الاستخلاص السائلي⁽⁹⁾ .

(1-7-1) استخلاص الدفعات الصغيرة (المتقطعة) Batch Extraction

هذه الطريقة تستعمل عندما يكون للمذاب المرغوب به نسبة توزيع عالية بين الطورين، الملائمين وعندئذ يكون عدد قليل من خطوات التوازن كافيا لاستخلاص المادة المرغوب بها بشكل كامل⁽¹¹⁾ أما إذا كان الفرق بين نسبة توزيع المكونات ليس كبيرا لدرجة كافية فيمكن زيادة انتقائية الفصل عن طريق السيطرة على حامضية المحلول أو استعمال عوامل حجب . أن الأداة المستعملة هي قمع فصل . إذ يمزج الطوران ثم يسمح للطورين بالانفصال بعد فترة زمنية قصيرة والزمن اللازم للحصول على التوازن يمكن معرفته من خلال التجارب الأولية⁽¹²⁾ .

(2-7-1) الاستخلاص المستمر (المتواصل) Continuous Extraction

تكون هذه الطريقة مفيدة عندما تكون نسبة التوزيع واطئة وتعتمد على الانسياب المستمر للمذيب غير القابل للامتزاج خلال المحلول المستخلص . عندما يكون المذيب متطايرا يمكن انتزاعه (Stripping) وإعادة دورانه بواسطة عملية التقطير والتكثيف⁽¹³⁾ أما المذاب فيزاح بصورة مستمرة بواسطة الطور المستخلص حتى إذا لم تتم عملية التوازن والتوزيع خلال الزمن اللازم

لتلامس الطورين أما الكفاءة فتعتمد على قيمة نسبة التوزيع ولزوجة الطورين ونسبة حجم الطورين ومساحة التلامس بين الطورين ، لذلك يجب استعمال حواجز ورجاجات (Stirrers) في أثناء مرور المادة المستخلصة خلال المحلول^(14,15).

(8-1) الكواشف العضوية (Organic Compounds)

تمتاز الكواشف العضوية بأنها مركبات ذات أوزان جزيئية عالية أكثرها شحيحة الذوبان بالماء لاحتوائها على أواصر تساهمية ، هذه المركبات لها خصائص ومزايا كثيرة ولها استخدامات واسعة في مجالات عديدة كالطب والتكنولوجيا والعلوم وقد برهنت بإعطائها نتائج ذات أهمية كبيرة⁽¹⁶⁾ والكواشف العضوية لها القدرة على تكوين معقدات وذلك لأنها مركبات تحتوي جزيئاتها على مجاميع أو ذرات فعالة (function groups or atoms) تحتوي على مزدوجات الكترونية تستطيع من خلالها الارتباط مع عناصر الايونات الفلزية وتكوين معقدات تناسقية تمتاز بألوانها الزاهية وحساسيتها العالية وقابلية ذوبانها العالية في المذيبات العضوية لذلك استخدمت في الكيمياء التحليلية لإجراء عملية الاستخلاص⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ وأيضاً في مجال التقدير الكمي والنوعي للتراكيز الضئيلة لكثير من الايونات الفلزية وفي نماذج مختلفة وباستخدام تقنيات متنوعة^(20,21) لقد تم تحضير الكثير من الكواشف العضوية ومن ابرز هذه الكواشف هي مشتقات الأزو أو ما يعرف بأصباغ الأزو وهي من أهم الأصباغ المعروفة وتشكل (60-70%) من جميع انواع الاصباغ⁽²²⁾.

(9-1) مركبات الأزو (Azo reagents)

هي من أكثر أنواع الكواشف العضوية شيوعاً واستعمالاً لكونها تتصف بأنها كواشف عضوية طيفية نتيجة لما تمتاز به من ثبوتية عالية وسرعة في التفاعل مع الايونات الفلزية إضافة الى حساسيتها وانتقائيتها العاليتين⁽²³⁾ وقد تم اكتشافها وتسميتها من قبل العالم (Griss) عام 1860 ، فقد شخص وجود ذرتي نتروجين مرتبطتين معا بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة تعملان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها المجاميع التي قد تكون اليقاتية وعندها تسمى

بأصباغ الأزو الاليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب سرعة تفككها الى النتروجين والهيدروكربون⁽²⁵⁾ وقد تم تحضيرها لأول مرة من قبل العالم كرتينس (Curtins) عام 1883 أما عندما تكون المجاميع المرتبطة بمجموعة الأزو مجاميع اروماتية حينئذ تسمى بأصباغ الأزو الأروماتية التي تمتاز بالاستقرارية العالية بسبب الرنين الحاصل فيها، ويمكن تصنيف أصباغ الأزو حسب المجاميع الاوكسوكرومية المرتبطة فيها الى أصباغ حامضية وهي الحاوية على مجاميع حامضية (-OH,-SO₃H,-COOH) وأصباغ قاعدية حاوية على مجاميع قاعدية مثل (Dialkyl amino, Alkyl amino, amino) وفي حالة احتواء الصبغة على النوعين من المجاميع فإن تصنيفها يعتمد على عدد هذه المجاميع وقوتها⁽²⁶⁾ وكذلك يتم تصنيف مركبات الأزو بحسب عدد مجاميع الأزو الموجودة في المركب^(27,28).

1- مركبات أحادية الأزو :- هذا الصنف يحتوي على مجموعة ازو واحدة يمكنها التناسق مع الايونات الفلزية من خلال احدى ذرتي النتروجين لمجموعة الأزو عندئذ تعد هذه المركبات أحادية المخلب مثل الأزو بنزين⁽²⁹⁾.

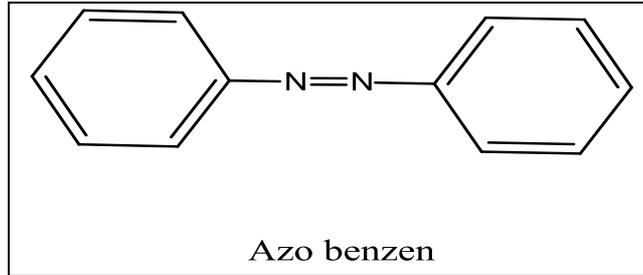
2- مركبات ثنائية الأزو :- هذا النوع من المركبات يحتوي على مجموعتي ازو قد تربط حلقات متجانسة او غير متجانسة عندها يختلف سلوك الليكند اعتمادا على نوع الحلقات وطبيعة الذرات المانحة⁽³⁰⁾. ومن الأمثلة [2,6-ortho toluene -4,4-diazo]di[4,5-diphenyl imidazole]

3- مركبات ثلاثية الأزو :- يضم هذا النوع من المركبات ثلاث مجاميع جسريه تربط فيما بينها حلقات اروماتية مختلفة تحتوي على مجاميع معوضه متباينة الأنواع من حيث طبيعتها الكيميائية او حسب مواقع تعويضها على الحلقات ومن أمثلتها (Blue Dyestuff)⁽³¹⁾.

كذلك هناك مركبات رباعية وخماسية أو متعدد الأزو لاحتوائها على اربع او خمس او أكثر من مجاميع الأزو في تركيبها. كما يمكن تصنيف مركبات الأزو الأروماتية حسب نوع الحلقات المرتبطة بمجموعة الأزو الجسرية⁽³²⁾.

Homocyclic azo compound (1-9-1) مركبات الأزو المتجانسة

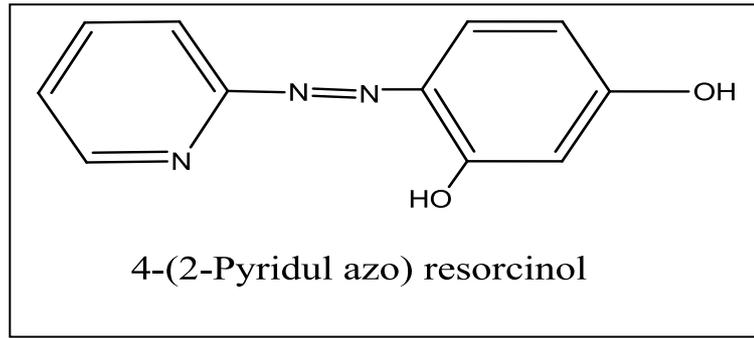
في هذا النوع من المركبات تكون الحلقات الأروماتية المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو متجانسة لا تحتوي على ذرات هجينة (O,N,S) ويعد مركب الأزو بنزين من أبسط الأمثلة على هذا النوع من المركبات والموضحة صيغته التركيبية أدناه :-



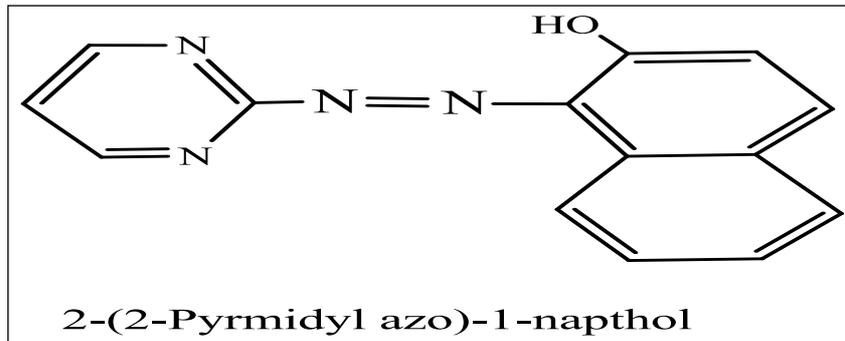
وهذا الصنف من المركبات يعد من كواشف التعقيد الضعيفة بسبب كون مجموعة الأزو هي المركز الوحيد للتناسق مع الايونات الفلزية⁽³³⁾ أما إذا احتوت الحلقات الأروماتية المتجانسة على مجاميع فعالة مثل $[-COOH, -SH, -OH, -NH_2]$ فإن هذه المجاميع المعوضة سوف تشارك مجموعة الأزو الجسرية في التناسق مع الايون الفلزي وبالتالي فإن مشتق الأزو سيكون كاشف عضوي قادر على تكوين معقدات تتمتع بالاستقرارية^(34,35)، هذه المركبات قليلة الانتشار إذا ما قورنت مع مركبات الأزو غير المتجانسة ولكن لها تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة منها الطب فقد تم استخدام العديد منها كمضاد للبكتريا والفطريات ومنها معقدات الكاشف. $2,4\text{-Dihydroxy-5-}[(\text{ethyl-phenyldiazoenyl})\text{benzendehydroxime}]$ مع مجموعة من ايونات النحاس والكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ حيث شخصت المعقدات والكاشف باستخدام تقنيات مختلفة وعند دراسة فعاليتها البيولوجية أعطت هذه المعقدات فعالية بايولوجية ضد ثمانية أنواع من البكتريا وثلاثة أنواع من الفطريات⁽³⁰⁾.

(2-9-1) مركبات الأزو غير المتجانسة Heterocyclic azo compound

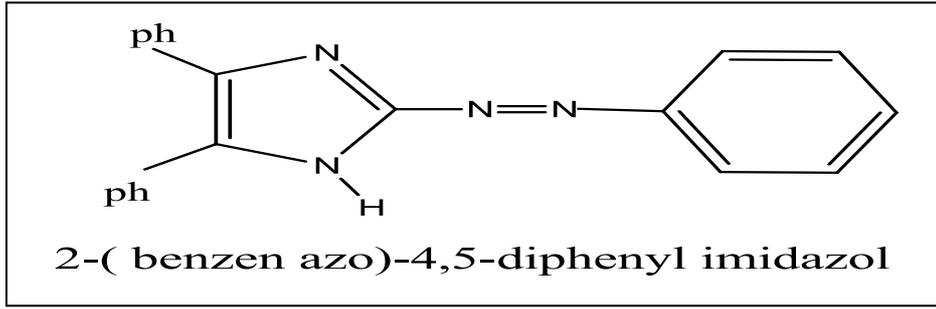
وهي عبارة عن مركبات تحتوي على حلقات غير متجانسة تقع على احد طرفي مجموعة الأزو الجسرية⁽³⁶⁾ او كليهما⁽³⁷⁾ وهذه المركبات حديثة العهد مقارنة بمركبات الأزو المتجانسة الحلقة، حيث تتميز هذه المركبات بتطبيقات واسعة الانتشار وفي مختلف المجالات حيث تستخدم هذه المركبات المركبات باستخدامها الواسع في التقدير الطيفي للأيونات الفلزية⁽³⁸⁾ وتدخل هذه المركبات في صناعة صناعة الأدوية والعقاقير الطبية⁽³⁹⁾ تعتمد تسمية هذا النوع من كواشف الأزو على عدد ذرات الحلقة غير متجانسة المرتبطة ونوع الذرات الهجينة الداخلة في تركيب الحلقة فإذا احتوت الحلقة السداسية على ذرة نتروجين واحدة سميت بكواشف البريديل ازو (pyridyl azo) ومثال عليها 4-(2-pyridyl azo) resorcinol والموضحة صيغته التركيبية ادناه والمستخدم في تكوين معقدات كليتيه مستقرة مع ايونات العناصر الانتقالية مثل الكاديوم والخاصين والنحاس والنيكل ثنائية التكافؤ⁽⁴⁰⁾.



أما اذا احتوت الحلقة السداسية على ذرتي نتروجين سميت بكواشف البريميديل ازو وفي حالة الحلقة الخماسية سميت بكواشف الاميدازول ازو⁽⁴¹⁾ مثل 2-(2-pyrimidyl azo) -1-naphthol والموضحة صيغته التركيبية ادناه :-



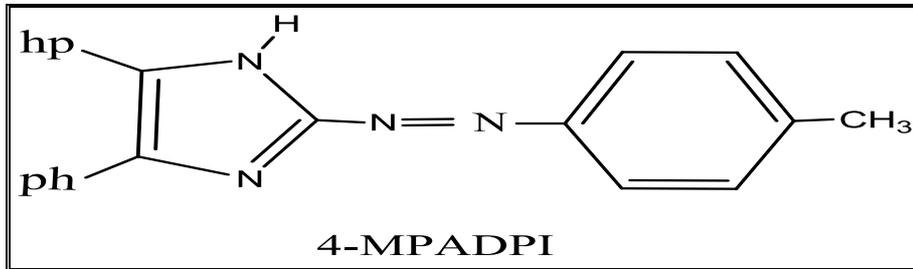
والمركب الكيميائي 2-(benzene azo)-4-5-diphenyl imidazole والموضحة صيغته ادناه:-



(10-1) الكواشف المستخدمة في الدراسة

(1-10-1) 2-[4-(مethyl فنيل)أزو]-5,4-ثنائي فنيل اميدازول

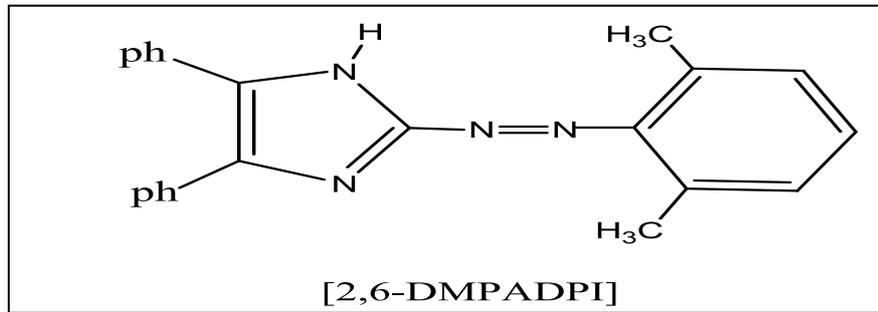
تم تحضير الكاشف باتباع طريقة الازوتة⁽⁴²⁾ والكاشف الجديد هو عبارة عن بلورات ذات لون برتقالي مصفر، لا يذوب في الماء لكنه يذوب في المذيبات العضوية مثل رابع كلوريد الكربون (CCl₄) والكلوروفورم (CHCl₃) والتولوين ويزوب في الكحولات مثل الايثانول ودرجة انصهار الكاشف (215-217 °C) وله وزن جزيئي (338 g/mol) ويكتب الكاشف بشكل (4-MPADPI) للسهولة وله الصيغة التركيبية المبينة ادناه.



ويتضح من الصيغة التركيبية أن الكاشف هو مركب أحادي الأزو بحسب مجاميع الأزو⁽²⁸⁾ وأنه مركب أزو غير متجانس عندما يصنف بحسب نوع الحلقات المرتبطة الأزو⁽³²⁾. يحتوي الكاشف على حلقة الفينيل المتجانسة المرتبطة بمجموعة الأزو أما الحلقة الثانية هي حلقة الاميدازول المعوضة غير المتجانسة التي تحتوي على ذرتين نيتروجين مغايره. ذرة النتروجين الأولى في حلقة الاميدازول تمتلك بروتون حامضي لها القدرة على تكوين أملاح مع الايونات الفلزية⁽⁴³⁾ أما ذرة النتروجين الثانية فأنها تمتلك زوجا الكترونيا حرا يعطي صيغة السلوك القاعدي للأמידازول والارتباط.

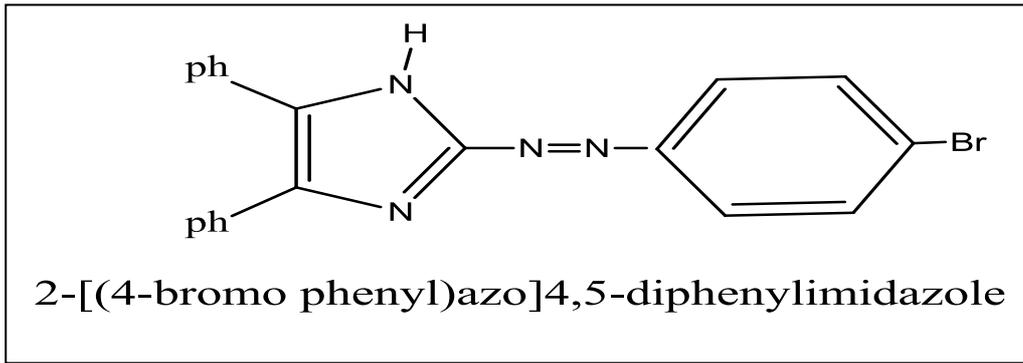
(2-10-1) 2- [(6,2-ثنائي مثيل فنييل) أزو]-5,4-ثنائي فنييل اميدازول

يعتبر الكاشف من مركبات الأزو غير المتجانسة لاحتوائه على حلقة الاميدازول التي تحتوي على ذرتي نيتروجين مغايره ويصنف الكاشف ايضا ضمن مركبات الأزو الأحادية لاحتوائه على مجموعة ازو احاديه والكاشف مركب ذو لون بني درجة انصهاره (168-170°C) وله وزن جزيئي (352g/mol) والكاشف لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في بعض المذيبات الشائعة مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون ويذوب بعدد من الكحولات والكاشف يكتب اختصارا وللسهولة (2,6-DMPADPI) والصيغة التركيبية للكاشف موضحة ادناه :-

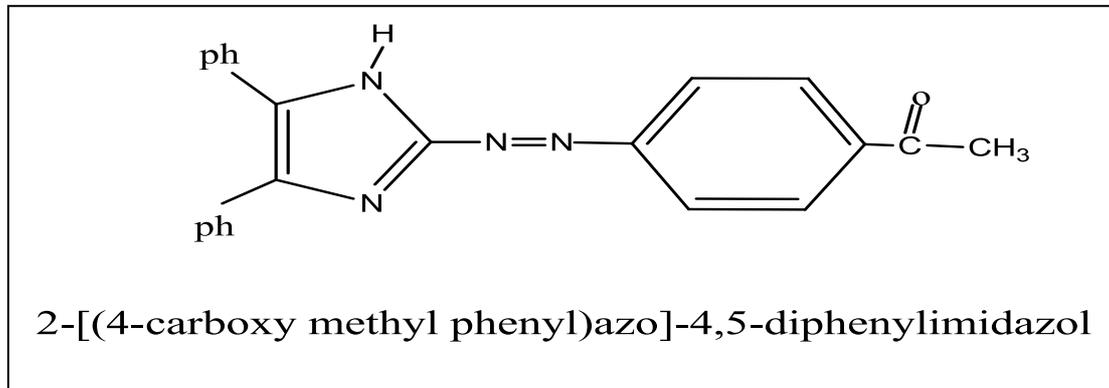


(11-1) استعمالات مركبات الأزو اميدازول The Uses of azo imidazole

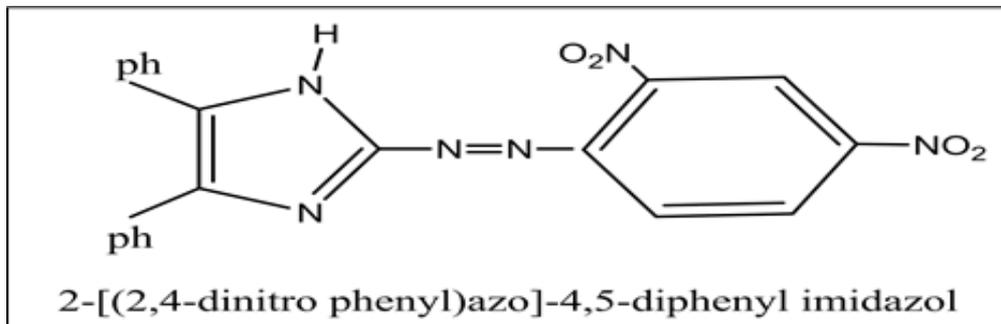
تعتبر مركبات الأزو اميدازول مركبات واسعة الانتشار ولها استعمالات في مجالات مختلفة واسعة لقدرتها على التناسق مع الايونات الفلزية وتكوين معقدات مستقرة حيث استغلت استغلت صفه اللون السائدة لهذه الليكاندات ومعقداتها الفلزية في محاليلها المائية والعضوية في مجال الكيمياء التحليلية بينت هذه الدراسة⁽⁴⁴⁾ الحساسية العالية للكاشف 2-[(4-bromophenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole المذاب في الكلوروفورم في استخلاص ايونات النحاس في استخلاص ايونات النحاس الثنائية من محاليله المائية والصيغة التركيبية للكاشف موضحة أدناه :-



تم تحضير العديد من المعقدات الكليتيه لأيونات الكوبلت والنيكل والخاصين والكاميوم الثنائية باستخدام كاشف الأزو 2-[(4-carboxy methyl phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole (4-CMEL) . وصيغته التركيبية موضحة أدناه :-

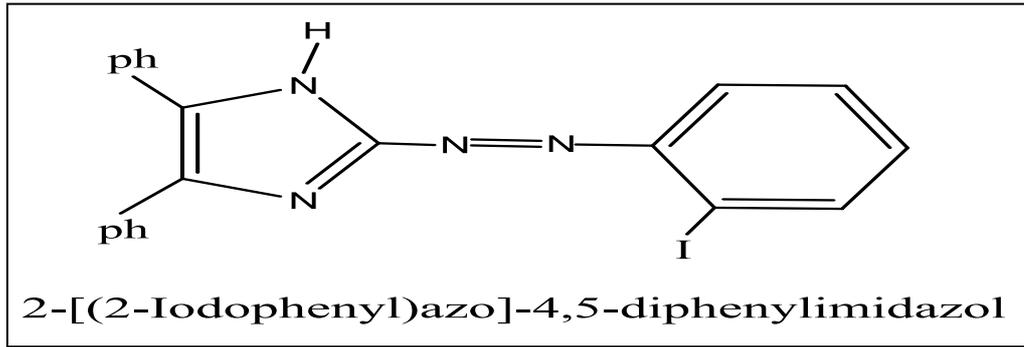


وتم تشخيص هذه المعقدات والكاشف بواسطة التحليل الدقيق للعناصر والأشعة المرئية وفوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء وجد أن نسبة الفلز الى الكاشف هي (2:1) ⁽⁴⁵⁾ . كذلك تم تحضير كاشف الأزو 2-[(2,4-dinitro phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole والذي صيغته التركيبية موضحة أدناه :-



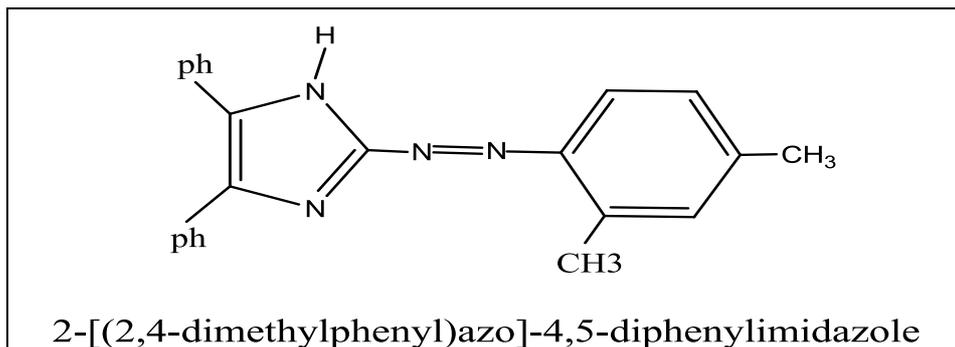
وتم استعماله في تقدير الزئبق الثنائي فضلا عن ايونات الكادميوم والخاصين الثنائية اذ كان الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمعقد الزئبق (500nm) عند (pH=7) ⁽⁴⁶⁾ . وقد استخدم

الكاشف 2-[(2-Iodo phenyl)azo]-4,5diphenyl imidazole ذا الصيغة التركيبية التالية :-

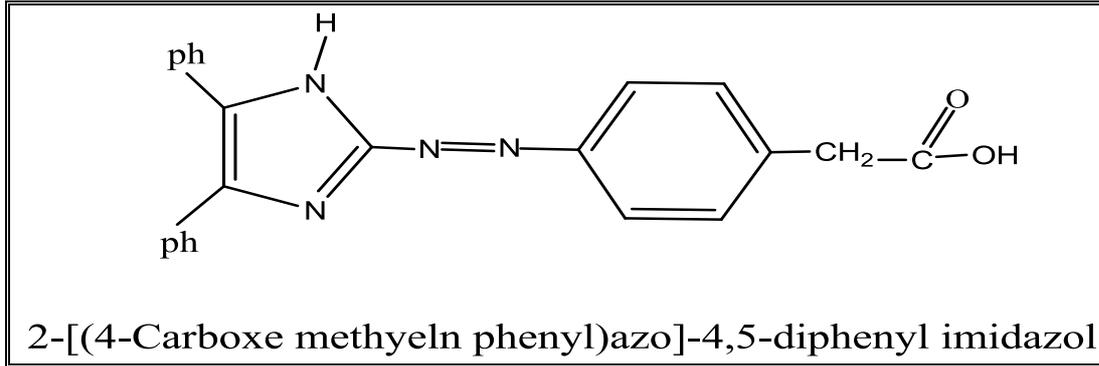


في التقدير الكمي للمقادير الضئيلة لايوني النحاس والنيكل الثنائية (47) . كذلك فإن حلقة الاميدازول تدخل في تركيب البيورين نتيجة التحام الحلقة المذكورة مع البيريميدين . وقد وجد أن حلقة الاميدازول لها الدور الكبير في علاج الكثير من الأورام (48) . وتعتبر حلقة الاميدازول الأساس في تركيب الادنين والكوانين اللذان يعتبران الاساس في بناء شريط (DNA و RNA) (49) . وفي دراسة أخرى حضرت ثلاث مركبات جديدة مع أصباغ الأزو العضوية الغير متجانسة المحتوية على مجموعة 4,5 - ثنائي فنييل اميدازول (6-MBTADI) و (6-NO₂BTADI) و (6-MeBTADI) وقد حضرت معقدات هذه الكواشف مع الايونات الفلزية الكوبلت والنيكل الثنائية ودرستها طيفيا بعد تثبيت الظروف المثلى بواسطة دراسة أطياف (UV – Vis) لمحاليل خليط الايونات الفلزية مع محاليل الكواشف العضوية أنفة الذكر لدالة حامضية تتراوح بين (pH=3.5-9) وتم أيجاد النسبة المولية للفلز والكاشف وقد وجد أن نسبة الفلز الى الكاشف هي (2:1) للمعقدات المحضرة (50) . وقد تم تحضير الكاشف العضوي الجديد 2-[(2,4-dimethyl phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole الموضحة صيغته التركيبية أدناه واستخدم هذا الكاشف في تقدير كميات نزره جدا من ايون النيكل الثنائي في المحاليل

المائية (51) .



واستخدم الكاشف⁽⁵²⁾ 2-[(4-carboxe methylene phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole (CMPAI) والموضحة صيغته أدناه في تحضير ثمانية معقدات كليتيه لأيونات كلا من المنغنيز والحديد والكوبلت والنيكل والخاصين والزئبق والكادميوم الثنائية وتم التعرف على التراكيب للمعقدات المحضرة عن طريق إيجاد النسبة المولية للفلز : الكاشف وكانت (2:1) لجميع المعقدات المحضرة .



واستعمل الكاشف 2- [α - نفتايل ازو] -5,4- ثنائي فنيل اميدازول في استخلاص ايونات النحاس الثنائي والفضة الاحادي والعوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص⁽⁵³⁾

(12-1) الكوبلت تواجده واستخداماته

الكوبلت عنصر فلزي من عناصر الجدول الدوري رمزه الكيميائي (Co) وله العدد الذري 27 والكتلة الذرية له (58.9332gm/mol) ولونه رمادي وهو معدن صلب لامع مع مختلف الخامات درجة انصهاره (1493°C) ودرجة غليانه (3100 °C) يقع في السلسلة الانتقالية الأولى ضمن الدورة الرابعة يشكل الكوبلت (10الى 30) جزء بالمليون من القشرة الأرضية . لقد تم الكشف عن الكوبلت في التماثيل المصرية والمجوهرات الفارسية منذ الألف الثالث قبل الميلاد ، الكلمة الأولى للكوبلت استخدمت قرب نهاية القرن الخامس عشر وتعني كلمة كوبلد بالألمانية ب (جن) أو روح الشر . يعد الكيميائي السويدي جورج برانت (1694-1768) هو من له الفضل في عزل الكوبلت سنة (1735). تم إنتاج الكوبلت في النرويج (70-80%) من الإنتاج العالمي في عام (1938) . ويقع الكوبلت بين النيكل والحديد واسهم في العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية مع هذين العنصرين . لقد تم استخدام أصباغ الكوبلت

لقرون عدة من قبل الحرفين حيث استخدموا المواد من الأرض لتلوين الزجاج والفخار وطلاء الزجاج. يلعب الكوبلت في الوقت الحالي دوراً أساسياً في الصناعة حيث له تطبيقات واسعة في صناعة السبائك الفائقة التي يدخل في تركيبها الحديد والنيكل يستخدم في صناعة أجزاء المحرك النفاث وتوربينات الغاز ويستخدم في صناعة الفولاذ والمغناطيس الدائم وأدوات القطع والبطاريات والمحفزات كمجففات للنفط والدهانات والورنيش والكوبلت العديد من النظائر منها (^{57}Co , ^{58}Co , ^{59}Co , ^{60}Co) ونظير الكوبلت (59) يحدث بشكل طبيعي أما أكثر نظائر الكوبلت المشعة استخداماً هو نظير الكوبلت (60) الذي اكتشف من قبل العالمين جون ليفن جود وغالين سيبورج. يستخدم الكوبلت (60) في علاج الأمراض السرطانية وفي تشخيص الأمراض وعلاجها⁽⁵⁴⁾ يعمل الكوبلت كمغذي فعال ومحور نشط للأنزيمات المساعدة مثل (Cobal amine) ويدخل في تركيب B_{12} الذي يعتبر المادة الأساسية التي تشترك بصورة طبيعية في العملية الأيضية لكل خلية من خلايا الجسم وخاصة في صناعة (DNA) والنشاط العصبي⁽⁵⁵⁾، أن نقص الكوبلت (نقص فيتامين B_{12}) يؤدي إلى اضطرابات في القلب والأوعية الدموية، وأن استخدام الكوبلت في كميات زائدة سوف يكون ساماً على الجسم^(56,57).

(13-1) مركبات الكوبلت الثنائية

الكوبلت عنصر معتدل الفعالية يتحد مع الأوكسجين ببطء في الهواء لا يشتعل ولا يحترق إلا إذا كان على شكل مسحوق يتفاعل مع معظم الحوامض لا نتاج غاز الهيدروجين، ولا يتفاعل مع الماء البارد بدرجة حرارة الغرفة يكون الكوبلت الثنائي أملاح بسيطة مستقرة مع جميع الأيونات السالبة المألوفة ومن أهم هذه المركبات

أولاً:- أوكسيد الكوبلت هو مركب صيغته (CoO) يكون على شكل مسحوق بلوري ذلون اخضر زيتوني في الحالة النقية لكنه يوجد غالباً في الحالة الشائبة، ويكون لونه عندئذ رمادي غامق وعند وجود الرطوبة فإنه يتأكسد إلى هيدروكسيد الكوبلت الثلاثي ولا يتفكك بالماء ولكنه يتفكك في

الأحماض والقلويات، ويستخدم في صناعة السيراميك والزجاج. ويحضر أكسيد الكوبلت من التفكك الحراري لهيدروكسيد الكوبلت الثنائي (58).

ثانياً :- هيدروكسيد الكوبلت: مركب كيميائي له الصيغة $[Co(OH)_2]$ يكون على شكلين أحدهما مسحوق بلوري زهري وهو الشكل الثابت والآخر ذو لون أزرق مخضر (59,60)، لا يتفكك بالماء ولكنه يتفكك بالأحماض والامونياك ويتفكك بمعزل عن الهواء بالتسخين إلى أكسيد الكوبلت الثنائي الذي يتأكسد إلى هيدروكسيد الكوبلت الثلاثي مع الهواء، أما التفكك الحراري تحت الهواء فيعطي أكسيد الكوبلت الثلاثي وهو أكسيد يجمع الكوبلت بحالتي الأكسدة الثلاثية والثنائية عند درجات حرارة تتجاوز ($300^{\circ}C$) (61-63)، يكون هيدروكسيد الكوبلت الثنائي في الأوساط القاعدية معقدات تناسقية مع الكوبلت الثنائي ذات اللون الأزرق الغامق $[Co(OH)_4]^{-2}$, $[Co(OH)_6]^{-4}$ وذلك باستقباله لأيونات الهيدروكسيد الإضافية (64)

ثالثاً :- نترات الكوبلت مركب كيميائي له صيغته $Co(NO_3)_2$ ويكون على شكل مسحوق أحمر باهت في الشكل اللامائي منه أما الشكل المائي $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ فهو عبارة عن بلورات حمراء ويذوب الشكليين المائي واللامائي بشكل جيد في الماء والايثانول ويحضر من تفاعل أكسيد الكوبلت الثنائي مع حامض النتريك ويستخدم للحصول على فلز الكوبلت عالي النقاوة (58).

رابعاً :- كلوريد الكوبلت مركب كيميائي له الصيغة $CoCl_2$ يكون على شكل مسحوق بلوري ذو لون أزرق (اللامائي) أما المائي فيكون زهري اللون ذات الصيغة التركيبية $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ يذوب بشكل جيد في الماء والايثانول ويفقد ماء التبلور مبتدأً من حوالي ($50^{\circ}C$) تدريجياً إلى أن يفقده بدرجة ($140^{\circ}C$) وبالتالي يصبح لونه أزرقاً. تكون محاليل كلوريد الكوبلت المائية معقد رباعي كلورو الكوبلت بوجود أيونات الكلوريد ويتحول لون المحلول من أزرق إلى زهري دلالة على تغير الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية ويستخدم كمجفف لقابليته الكبيرة على امتصاص الرطوبة (58).

خامساً:- سيانيد الكوبلت: هو مركب له الصيغة $Co(CN)_2$ ويكون على شكل مسحوق بلوري أزرق وهو من المركبات شديدة السمية. لا يتفكك سيانيد الكوبلت عملياً في الماء

ولكن المركب يرتبط لتشكيل بنيته البلورية مع جزيئات الماء ليشكل ثنائي وثلاثي الهيدريدات كذلك فإن سيانيد الكوبلت يكون العديد من المعقدات منها $[Co_2(CN)_{10}], K_2Co(CN)_4, KCo(CN)_3 (NH_4)_6$ على سبيل المثال⁽⁶⁵⁾، يحضر سيانيد الكوبلت الثنائي ثلاثي الهيدريدات من إضافة سيانيد البوتاسيوم إلى محلول احد أملاح الكوبلت الثنائي مثل كلوريد الكوبلت الثنائي⁽⁶⁶⁾. يستخدم سيانيد الكوبلت الثنائي كمركب أساسي (Precursor) لمعقد ثنائي كربونيل ثنائي الكوبلت⁽⁶⁷⁾

(14-1) ملخص الدراسات السابقة لاستخلاص الكوبلت

لقد اظهرت العديد من الدراسات لاستخلاص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ومنها عنصر الكوبلت باستخدام كواشف عضوية متخصصة مذابة في مركبات عضوية مختلفة وإشارة هذه الأدبيات الى أن الاستخلاص عن طريق تكوين معقدات مخلبية (chalet complexes) يعد من أهم الطرق وأفضلها وهناك العديد من الدراسات التي أجريت لاستخلاص الكوبلت في عام (1964) قام الباحث (Selmer-Olsen)⁽⁶⁸⁾ باستخدام الكاشف (triiso acetyl amine) المذاب برابع كلوريد الكربون حيث تم استخلاص الكوبلت على شكل معقد اخضر اللون مذاب في الطور العضوي حيث أعطى أعلى امتصاص عند طول موجي (627nm) وفي عام (1973) قام الباحثان (Mulye & Khopkar)⁽⁶⁹⁾ باستخلاص وتقدير ايون الكوبلت الثنائي طيفيا في وقت واحد باستخدام الكاشف (STTA) $[1,1,1-Trifluoro-4-(2-thienly)-4-mer-captoput-en-3-2-one]$ المذاب في رابع كلوريد الكربون حيث تم تقدير الكوبلت باستخدام الكاشف (STTA) حيث كون معقد احمر برتقالي اللون بالطبقة العضوية ودرست العوامل المؤثرة على نسبة الاستخلاص ووجد أن أفضل دالة حامضية كانت عند (pH=6.5) وكان أعظم امتصاص للمعقد عند طول موجي (490nm) وكانت هذه الطريقة مطاوعة لقانون لامبرت بير عند مدى تراكيز يتراوح (0.5-6.0µg/ml) كما درست العديد من العوامل كتركيز الكاشف واستقراره المعقد . وفي دراسة أخرى استطاع الباحث (Aly)⁽⁷⁰⁾ وجماعته من استخدام نظام التوليف في عملية استخلاص بالمذيب لأيونات

الحديد والكوبلت والخاصين والنحاس الثنائية من محلول البيركلورات لقوة أيونية ثابتة (0.1H⁺,NaClO₄) بواسطة خليط من الكاشفين (HTTA) (Theynoyl triflouro acetone) و (DBA) (Dibenzyl amine) المذابة بالكلوروفورم وقد وجد أن نسبة الاستخلاص قد ازدادت بنسبة عالية بوجود (DBA) ومن خلال استخدام طريقة التحليل الميل تم تعيين صيغة المعقد M(TTA)₂.DBA ، وفي دراسة أخرى استطاع الباحث (Reddy)⁽⁷¹⁾ وجماعته من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من المحلول المنظم عند (pH=6.5) بواسطة الكاشف (DATS) (2,4-dihydroxy aceto phenoe thio micarbazone) المذاب في (n-butanol) وتم دراسة العديد من العوامل المؤثرة على نسبة التوزيع ودراسة تكافؤية المعقد ووجد أن نسبة الكاشف الى الفلز هي (1:1) واستطاع الباحثان (Rushed & Zuha)⁽⁷²⁾ من استخدام تقنية الاستخلاص بالمذيب لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محاليله الحامضية الحاوية على ايونات الثايوسيانات باستخدام الكاشف العضوي (BPY) (Benzyl pyridine)-2 المذاب بالبنزين وتم دراسة الظروف الفضلى للاستخلاص باستخدام تركيز (0.1M-0.5M) من (HCl,HNO₃) أو باستخدام [1M) من KSCN + (0.01M) من H₂SO₄] ووجد أن ايونات الكبريتات لا تؤثر على الاستخلاص أما ايونات الاوكزالات والخلات والستريت تعمل على خفض نسبة الاستخلاص، وتم دراسة تكافؤية المعقد ووجد أن نسبة الكاشف الى الفلز هي (1:3) Co(BPY).(SCN)₃ ، وتم استخلاص ايونات الكوبلت الثنائي من محلول الخلات من قبل العالم (Someda)⁽⁷³⁾ وجماعته باستخدام الكاشف (DHDECMP) او الكاشف (HTTA) المذابين في البنزين وقد درست العديد من العوامل المؤثرة على نسبة الاستخلاص وقد وجد ان افضل استخلاص كان عند دالة حامضية (pH=5.2) وان نسبة الاستخلاص تزداد بزيادة درجة الحرارة مما يدل على ان التفاعل ماص للحرارة وتم دراسة تكافؤية المعقد حيث وجد ان نسبة (فلز : ليكند) هي (1:2) وفي دراسة اخرى قام العالم (Gupta)⁽⁷⁴⁾ وجماعته باستخدام أمين يحتوي على سلسلة طويلة من الكيل ألفتاتي لاستخلاص الكوبلت من محلول المائي الذي يحتوي على ايونات الكوبلت

والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ واستطاع الباحث (Lin)⁽⁷⁵⁾ وجماعته من استخلاص ايوني الكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ من محلول الكلورايد باستخدام الكاشف PC88A (2-Ethyl hexyl phosphoric acid mono-2-ethyl Hexcel ester) المذاب بالكيروسين وأظهرت النتائج زيادة نسبة التوزيع لأيون الكوبلت بدالة حامضية تراوحت (3-6) وأن نسبة الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي قد ازدادت بارتفاع درجة الحرارة وزيادة تركيز الكاشف وتمكن العالم (Azevedo)⁽⁷⁶⁾ و المشغلين معه من استخلاص ايونات الكوبلت والنحاس والنيكل الثنائية التكافؤ باستخدام المركب (XAD - 2/ Me – BTAP) حيث تضمنت الدراسة تحضير الكاشف (Me – BTAP) 2-[2-(6-Methyl benzo thiazolyl azo)] - 4 - amino phenol أولاً ثم تخليق المركب (XAD-2/Me-BTAP) بتسخين المادتين (Me-BTAP) و (polystyrene - divinely benzene polymer) معا لمدة (72) ساعة عند (100 °C) مع التحريك المستمر وبعد تنقية المركب شخص باستخدام العديد من التقنيات وقد تم تطبيق هذه الدراسة لاستخلاص وتقدير العناصر أعلاه في (الأطعمة، الشاي الأسود، الرز) وفي دراسة أخرى قام الباحث (AL- Sabti)⁽⁷⁷⁾ باستخلاص ايونات الكوبلت والنحاس والنيكل الثنائية التكافؤ باستخدام الكاشف (HN) (O- diphenyl amino benzoic acid) المذاب في الكلوروفورم بدرجات حرارة (273,293,318)K وحساب قيم الدوال الترموديناميكية ($\Delta H, \Delta S, \Delta G$) وقد توصل الباحث الى أن زيادة درجة الحرارة لا تؤثر على نسبة استخلاص ايون النحاس حيث تبقى ثابتة أما ايون الكوبلت فإنه يسلك سلوك ايون النيكل نفسه حيث تزداد نسبة الاستخلاص عند خفض درجة الحرارة ما بين (293-318)K واستخدم محاليل ذات وفره حامضية. وتمكن الباحث (MU)⁽⁷⁸⁾ وجماعته من استخلاص ايوني الكوبلت والنيكل الثنائي التكافؤ وباستخدام المذيب الراتنجي (Solvent Impregnated Resin) الحاوي على (Cyanex 302) bis (2,4,4-trimethyl pentyl) mono thio phosphonic acid وتم دراسة العديد من العوامل المؤثرة على نسبة الاستخلاص حيث وجد أن أفضل

زمن رج كل (ساعتين) وتم استخلاص ايون الكوبلت بدالة حامضية اقل من ايون النيكل حيث تم استخلاص ايون الكوبلت عند (pH=3.76) أما ايون النيكل فتم استخلاصه عند (pH=5.01) وأن نسبة استخلاصه قد ازدادت بزيادة درجة الحرارة مما يدل أن التفاعل ماص للحرارة. وفي دراسة أعدها الباحث (Gasser)⁽⁷⁹⁾ وجماعته استخدم كاشف (Cyanax923) المذاب بالسايكلو هكسان لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي لوحده من محلول الثايوسيانات وقد توصل الباحث أن أفضل زمن لحصول الاتزان كان عند (15) دقيقة وأن نسبه (D) قد ازدادت بزيادة تركيز (SCN⁻) وزيادة تركيز الكاشف والنقصان في تركيز ايون الكوبلت الثنائي واستطاع الباحث (Ali)⁽⁸⁰⁾ من تحضير كاشف الأزو الجديد [4-CMePADPI] -4,5-diphenyl imidazole [(4-Carboxy methyl phenyl) azo] -2 واستخدامه في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محلوله المائي وتم دراسة العوامل المؤثرة على الاستخلاص واطهرت النتائج أن أفضل استخلاص كان عند (pH=11) وزمن رج (10) دقائق أما التركيز الأمثل لأيون الكوبلت (50µg/mL) ما يعادل ($1.696 \times 10^{-4} M$) وتم دراسة تكافؤية المعقد ووجد أن نسبه الكاشف الى الفلز هي (1:1) وأن نسبه التوزيع في عمليه الاستخلاص تقل بزيادة درجة الحرارة مما يدل على أن التفاعل باعث للحرارة وتمكن الباحث (Sayar)⁽⁸¹⁾ وجماعته من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي وايون النيكل الثنائي من محاليل حامض الهيدروكلوريك المركز باستخدام الكاشف (Alamine 336) المذاب بـ (m-xylene) كطور عضوي حيث تم تحضير العديد من المحاليل بتركيز مختلفة من الحامض ووجد أنه افضل استخلاص يحصل بزيادة الحامضية وفي دراسة أخرى أعدها الباحث (Ranachandra)⁽⁸²⁾ وجماعته باستخدام تقنيه الاستخلاص بالمذيب لفصل واسترداد أيوني الكوبلت والنيكل الثنائية من محلول الكبريتات باستخدام مزيج من (Tops99, TIBPS) [(CH₃-CH₂-(CH₃)-CH₂)₃ P=S] المذاب بالكيروسين حيث توصل الباحث الى ان نسبة الاستخلاص تزداد مع زيادة الدالة الحامضية وزيادة

تركيز الكاشف (TOPS99)، وتمكن الباحث (Haghshenas) (83) وجماعته من استخلاص مجموعه من ايونات العناصر الانتقالية وهي النيكل والكوبلت والكاميوم والخاصين التكافؤ و بدوال حامضية مختلفة اظهرت الدراسة زيادة عامل الفصل (Separation factor) بين العناصر بزيادة تركيز الكاشف (TBA) مع الكاشف (D₂EHPA). وتمكن الباحث (Jawad) (84) وجماعته من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من المحاليل المائية باستخدام الكاشف [NADPI] 4,5-diphenyl imidazole [2-(α -naphthyl azo)] -2 عند دالة حامضية (pH=8) وزمن رج (20) دقيقة وكان معقد الترابط الأيوني المستخلص له التركيب [Co(α -NADPR)] SO₄ بعد دراسة كافة الظروف لعملية الاستخلاص والعوامل المؤثرة عليها وفي دراسة اخرى استطاع الباحث (Rafighi) (85) وجماعته باستخدام كاشف الاوكسيمات (1-Hydroxyal -2-naphthl doxim) والكاشف (HL¹) (2-Hydroxyol-1-naphthaldoxim) (HL²) المذابة في داي كلورو ايثان لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من الطور المائي لكلوريد الصوديوم وقام الباحث باستخدام نظام التوليف بين الكاشفين وكواشف عضوية مانحة متعادلة مثل (TOPO) و (TBP) و (TOA) و (T₂EHP) و (DMSO) وتوصل الباحث أن نسبة الاستخلاص لأيون الكوبلت بالتوليف هي أعلى بكثير من نظام الاستخلاص العادي وأن أفضل استخلاص بنظام التوليف كان بين كواشف الاوكسيمات وكواشف المانحة (TOA, TBA). تمكن الباحث (Hussain) (86) وجماعته من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام كاشف الأزو (6-MBTABP) المذاب بالكلوروفورم وتم دراسة العديد من العوامل المؤثرة على قيمة نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص متمثلة بالدالة الحامضية وزمن الاتزان وتركيز الايون والكاشف العضوي وغيرها وتم دراسة تكافؤية المعقد بطريقة جوب والنسب المولية حيث كانت نسبة الفلز الى الكاشف (2:1) أما الباحث (Abdel-Fattah) (87) تمكن من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محاليل الكلوريد باستخدام الحامض الشحمي طويلة السلسلة (HA) (2-hptyl-2-methyl nonanoic acid) المذاب بالبنزين عند الدرجات الحرارية (278,288,298,313K) وقام بالتوليف بين الكاشف (TBA) و (HA) لمعرفة مدى

تأثيرها على الاستخلاص حيث توصل الى أن نسبة الاستخلاص قد ازدادت بكمية كبيرة وأن أفضل درجة حرارة هي (298K) وأفضل دالة حامضية (pH =1.8) وفي دراسة أخرى قام الباحث (Dede)⁽⁸⁸⁾ وجماعته تحضير أربع أنواع مختلفة من ليكاندات الاوكسيم ثلاثية السن (Ar=biphenyl ,n=2,H₂L²)، (Ar=biphenyl ,n=1,HL¹) حيث Ar [Co(NO₂)R]_n (Ar= diphenyl methane, n=2,H₂L⁴) ، (Ar =diphenyl methane , n=1,HL³) (R=furfural amine in all ligands) تم تشخيص هذه الليكاندات عن طريق تحليل العناصر (FT-IR) و (ICB-OES) واستخدمت هذه الليكاندات باستخلاص ايونات الكوبلت والنيكل والخاصين الثنائية التكافؤ حيث تم إذابة هذه الكواشف بالكلوروفورم وقد وجد أن الكاشفين (H₂L²,H₂L⁴) لهما القدرة على استخلاص أفضل من الكاشفين (HL¹,HL³) وتم دراسة تكافؤية المعقد بطريقة النسب المولية وكانت نسبة الفلز للكاشفين (HL¹,HL³) (2:2) وأما الكاشفين (H₂L²,H₂L⁴) فكانت النسبة (2:1) والشكل الفراغي المقترح أما هرم مربع أو ثماني السطوح أما أفضل زمن رج كان ساعة واحدة وأفضل درجة حرارة (25°C) وقام الباحث (Amin)⁽⁸⁹⁾ باستخدام طريقة حساسة وانتقائية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من الطور الصلب باستخدام الكاشف [5-(2-benzo thiozolyazo)-8-hydrox quinolone] الكاشف (BTAHQ) المذاب بالإيثانول حيث وجد أن الكاشف يكون معقد ذولون بنفسجي غامق مع الكوبلت الثنائي وكان أفضل استخلاص عند (pH =6.4) كما تم تعيين تكافؤية المعقد باستخدام النسب المولية حيث كانت نسبة الكاشف للفلز هي (1:1) وهذه الطريقة كانت مطاوعة لقانون لامبرت – بير (0.01 - 0.38µg/mL) وكان أفضل امتصاص للمعقد عند طول موجي (658nm) وكان حد الكشف (3.1 ng/mL) تم تطبيق هذه الطريقة لتقدير الكوبلت في المياه والتربة والعينات الدوائية وفي دراسة أخرى تمكن الباحثان (AL-MULLA) و (AL-Janabi)⁽⁹⁰⁾ من استخدام الكاشف (N,N- Carbonyl difatty amides) والمحضر من زيت النخيل والذي امتاز بالانتقائية العالية لأيون الكوبلت الثنائي دون الايونات الأخرى الحديد والكادميوم والنيكل ثنائية التكافؤ حيث تم استخدام الكاشف

(CDFAS) لاستخلاص الكوبلت الثنائي من محلوله المائي وتم دراسة العديد من العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص حيث وجد أن أفضل نسبة استخلاص كانت نسبة (91%) عند دالة حامضية (pH = 6.2) وزمن رج (5) دقائق وأفضل مذيب للكاشف كان الكلوروفورم وكانت العلاقة بين تركيز الكاشف ونسبة الاستخلاص علاقة خطية ودرست تكافؤية المعقد وكانت نسبة الكاشف للفلز هي (1:1) وبدراسة أخرى تمكن الباحث (Celgg)⁽⁹¹⁾ وجماعته من استخلاص عناصر (d - block) الثنائية باستخدام الكواشف (4,4- bis phenylene - spaced bis-diketones) للنوع 4,4-bis [RC(O) CH₂C(O)] C₁₂H₈ حيث (R=Pr , Ph. , hexyl , octyl , nonyl) في البداية تم الاستخلاص بشكل مفرد للأيونات الفلزية ثنائية التكافؤ حيث استخلص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (H₂L³) , (R=BU) بتركيز (1×10⁻³M) المذاب بالكلوروفورم عند دالة حامضية (pH = 8.7) وزمن رج ثلاثة ساعات ودرجة حرارة (24 ± 1 °C) بعدها تم استخدام خليط من الايونات الفلزية بشكل كلوريدات كطور مائي وقام باستخدام نظام التوليف بين الكاشف (H₂L³) بتركيز (1×10⁻³ M) والكاشف (4-ethyl pyridine) بتركيز [2×10⁻³M] مذابة بالكلوروفورم وتم الاستخلاص عند (pH=7.4) ، واستطاع الباحث (Lee)⁽⁹²⁾ وجماعته من فصل الكوبلت الثنائي من محلول الكبريتات الحاوي ايضا على ايونات النيكل والمغنيسيوم الثنائية بتركيز عال حيث تم استخدام العديد من الكواشف العضوية (Alamina336), (Cyan ax 272), (PC88), (D₂EHPA) وجميع هذه الكواشف تم أذابتها بالتلوين وعند إجراء عملية الاستخلاص باستخدام الكاشف (Alamina 336) عند داله حامضية (pH = 4.7) لم يحصل استخلاص لأيونات الكوبلت والنيكل والمغنيسيوم الثنائية وعند استخدام كلا من الكاشف (PC₈₈A), (Cyanax272) , عند دالة حامضية (pH = 5) تم استخلاص ايون الكوبلت والمغنيسيوم فقط ، وعند استخدام الكاشف (D₂EHPA) , تم استخلاص ايون المغنيسيوم فقط وقد توصل الباحث انه عند إضافة كلوريد المغنيسيوم الى محلول الكبريتات المتضمن الايونات الثلاثة وباستخدام الكاشف (Cyanax 272) عند دالة حامضية (pH = 5) تم

استخلاص ايون الكوبلت فقط الى الطور العضوي أما ايوني النيكل والمغنيسيوم بقيا في الطور المائي واستطاع الباحث (Jawad)⁽⁹³⁾ وجماعته من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محلوله المائي باستخدام كاشف الأزو (4- CIMEPADP) 2-[(4-chloro-2-methoxy phenyl) azo] - 4,5-diphenyl imidazole و أوضحت الدراسة أن قيمة الدالة الحامضية المثلى (pH =5) وزمن الاتزان الأفضل (10) دقائق أما التركيز الأمثل للكوبلت ليعطي أعلى قيمة توزيع كانت (30µg) وتم دراسة تكافؤية المعقد ووجد أن نسبة الفلز للكاشف هي (1:1) وتمكن الباحث (Z hu)⁽⁹⁴⁾ وجماعته من فصل واستعادة ايونات النحاس والنيكل والكوبلت و الخارصين ثنائية التكافؤ عن طريق الاستخلاص بنظام التوليف للكواشف (LIX63) (5,8- diethyl -7- hydroxy- 6- dodecane oxime) والكاشف (TBP) والكاشف (Versatic 10) (neo decanoic acid) وبعدها قام الباحث باستخلاص ايون الكوبلت من محلول الكلوريد بنسبة أعلى من (87%) باستخدام التوليف للكاشفين (20% TBP) ، (20%Alamina 336) عند دالة حامضيه (PH =3-5) ودرجة حرارة (40°C) وقام الباحث (Mondale)⁽⁹⁵⁾ وجماعته باستخلاص ايوني الكوبلت والنيكل الثنائية من محلول الكبريتات باستخدام الكاشف (OPPA) (n-octyl(phenyl) phosphonic acid) المذاب في (n-dodecane) وقد وجد أن نسبة الاستخلاص تزداد بزيادة الحامضية وتركيز الكاشف ودرجة الحرارة مما يدل على أن التفاعل ماص للحرارة، وضمن دراسة أخرى استطاع الباحث (Iliev)⁽⁹⁶⁾ وجماعته من فصل واستعادة ايون الكوبلت الثنائي من محاليل الكبريتات الحامضية المحتوية على تراكيز عالية من النيكل باستخدام تقنية الاستخلاص بالمذيب، حيث تضمن البحث في البداية التخلص من المتداخلات كالنحاس والحديد والمنغنيز عن طريق الترسيب وبعدها تم استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بنسبة (97%) وباستخدام الكاشف العضوي bis - (2,4,4-trimethyl pentyl)-phosphonic acid (cyanex272) حيث تم اذابة الكاشف بالكيروسين وإمراره بثلاث مراحل على الطبقة

المائية باستخدام التيار المعاكس عند درجة حرارة (298K) ودالة حامضية (pH=6.5) وكان زمن الاتزان لكل مرحلة (3) دقائق بعدها تم تقدير الكوبلت بالطريقة المائية باستخدام الامتصاص الذري واستخلص ايون الكوبلت الثنائي من قبل العالم (Ojeda)⁽⁹⁷⁾ وجماعته باستخدام الكاشف العضوي [DPTH] (1,5-bis (di-2-pyridyl thio carbonyl drazide) المذاب بالكلوروفورم واستخدام الايثانول كمذيب مشتت (disperser solvent) وتم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص وكانت الدالة الحامضية الفضلى للاستخلاص (pH=5.2) وأفضل زمن رج (5) دقائق وتم تقدير الكوبلت في الطبقة المائية عن طريق الامتصاص الذري وكان حد الكشف لهذه الطريقة (12.4ng.mL^{-1}) و ($\text{RSD} = 3.42\%$) واستخدمت هذه الطريقة في تقدير الكوبلت بالماء والطعام ، وقد قام الباحث (Shang)⁽⁹⁸⁾ باستخدام الكاشف (bis(2-ethyl hexyl sulfosuccinat sodium salt /n-pantanol/n-heptane/NaCl) (AOT) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي حيث استخدم كسطح أنيوني لتكوين المستحلب في (n-pantanol) ,(n-heptane) وتم دراسة العوامل المؤثرة على الاستخلاص منها الدالة الحامضية وتركيز السطح وزمن الرج ودرجة الحرارة حيث وجد أن الدالة الحامضية الفضلى كانت (pH =6.62) وأن نسبة الاستخلاص قد ازدادت بزيادة تركيز (AOT) وقلت بزيادة درجة الحرارة مما يدل على أن التفاعل باعث للحرارة ، وتمكن العالم (Zhang)⁽⁹⁹⁾ وجماعته من استخلاص وفصل ايوني الكوبلت والنيكل الثنائية التكافؤ من المحلول المحضر باستخدام الكواشف (LIX®1104) غير المعدل و (LIX®1104SM) المعدل وخليط من (LIX®1104) ,(Versatic 10) حيث أوضحت النتائج أن الكاشف (LIX®1104) كان اكثر انتقائية تجاه ايوني الكوبلت والنيكل عند (pH=1.8) و (PH =1.9) على التوالي أما توليف بين الكاشفين (LIX®1104) ,(Versatic 10) لم يؤثر على الانتقائية والاستخلاص وفي دراسة اخرى تمكن الباحث (Hussein)⁽¹⁰⁰⁾ وجماعته من تحضير كاشف الأزو الجديد 2,2[o-Tolidine-4,4-bis azo]bis[4,5-diphenyl imidazole] (MBBAI) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي حيث درست مجموعة من العوامل المؤثرة على نسبة التوزيع والاستخلاص

وكان أفضل استخلاص عند دالة حامضية (pH=9) وزمن اتران (20) دقيقة وأن أفضل مذيب للكاشف العضوي الكلوروفورم ودرست تكافؤية المعقد بطريقة جوب والنسب المولية فكانت نسبة الفلز للكاشف (2:1) وقد قام الباحث (Racheva)⁽¹⁰¹⁾ وجماعته في دراسة تضمنت استخلاص ايون الكوبلت الثنائي عن طريق تكوين معقد في الطور المائي مع الكاشف (PAR) [4-(2-pyridyl azo)resorcinol] المذاب في الماء ومن ثم استخلاصه للطور العضوي باستخدام الكاشف (1,4-diphenyl-3-(phenyl amino)-1-H-1,2,4-triazole) (Nitron,Nt) المذاب بالكلوروفورم وتم دراسة العديد من العوامل المؤثرة على الاستخلاص وقد وجد أن أفضل استخلاص كان عند دالة حامضية (pH=5.3) وأفضل زمن اتران (15 - 20) دقيقة وأفضل امتصاصية للمعقد عند طول موجي (520nm) وكان مدى التراكيز المطاوعة لقانون لامبرت-بير أعلى من (1.7µg/ml) ، واستطاع الباحث (Jha)⁽¹⁰²⁾ وجماعته من فصل واستعادة ايون الكوبلت الثنائي من محلول ايون الليثيوم للبطاريات المستهلكة باستخدام الكاشف (cyanex272) حيث حضر (15%) من الكاشف وتم إذابته بالكيروسين و (3%) من ايزوديكانول كطور معدل حيث تم استخلاص (99.9%) من الكوبلت عند دالة حامضيه (pH=5) وزمن رج (5) دقائق في مرحلتين ،وفي دراسة أخرى أعدها الباحث (Gerald)⁽¹⁰³⁾ وجماعته باستخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف [1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitro-benzoyl)pyrazolone] (HPMNP) وتضمنت الدراسة دراسة العديد من العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص مثل الدالة الحامضية وتركيز الكاشف ونوع المذيب وغيرها من العوامل ، وقد وجد أن أفضل مذيب للكاشف (HPMNP) هو الكلوروفورم للحصول على أفضل استخلاص اما افضل دالة حامضية كانت عند (pH=5.5) وأفضل تركيز للكاشف (0.02M) أما أفضل زمن أتران هو (30) دقيقة وأفضل درجة حرارة (26± 0.5°C) وقام الباحث (Feranades)⁽¹⁰⁴⁾ وجماعته من فصل ايوني الكوبلت والنيكل الثنائية واللانثانات من محلول الكلوريد لبطاريات (Ni-MH) المستهلكة عن طريق الاستخلاص بالمذيب والترسيب حيث تم استخلاص ايون

الكوبلت بواسطة الكاشف العضوي (Alamine 336) المذاب بالكيروسين وكانت نسبة الاستخلاص لأيون الكوبلت (93.6%) عند درجة حرارة (25°C) وزمن اتزان (5) دقائق .

(15-1) الهدف من الدراسة

تهدف الدراسة الحالية الى المحاور التالية :-

- 1- تحضير كواشف عضوية جديدة من شأنها تطوير الطرائق الطيفية وطرائق الاستخلاص للعناصر. حيث حضر كاشفين جديدين هما 2-[(4-methyl phenyl) azo]-4,5-di phenyl Imidazole ويرمز له للسهولة (4-MPADPI) والكاشف الثاني الذي تم تحضيره هو 2-[(2,6-di methyl phenyl)azo]-4,5-di phenyl imidazole ويرمز له للسهولة (2,6-DMPADPI) وتشخيصهما بالطرائق (UV-Visb)،(FT.IR)،(C.H.N).
- 2- تطوير الاستخلاص بالمذيب لأيون الكوبلت الثنائي باستعمال الكاشفين الجديدين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI).
- 3- دراسة الظروف الفضلى لطريقة الاستخلاص والمتمثلة بالعوامل المؤثرة على نسبة التوزيع وبالتالي على النسبة المئوية للاستخلاص الكوبلت الثنائي من محاليله المائية مثل الدالة الحامضية ، زمن الرج، تركيز الأيون، درجة الحرارة، نوع المذيب -----الخ.
- 4- دراسة تكافؤية المعقدات المستخلصة باستخدام طريقة جوب للتغيرات المستمرة وطريقة النسب المولية لحساب استقراريه المعقدين المستخلصين وتعيين الشكل الفراغي لهما.
- 5- حساب الدوال الترموديناميكية ودراسة تشخيص المعقدين المستخلصين لأيون الكوبلت الثنائي.
- 6- تحضير المعقدين الصلبين لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4- MPADPI) و (2,6-DMPAD).
- 7- دراسة تطوير طريقة لتعيين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي بعد عملية الاستخلاص.
- 8- تطبيق الطريقة المطورة للاستخلاص على نماذج حيوية مثل شعر الانسان وفيتامين (B₁₂).

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

(1-2) الاجهزة المستخدمة:-

1- مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية نوع

Single beam UV-Visible Spectrophotometer PD-303-Apel (Germany)

استخدم في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل.

2- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع

pH-Meter-WTW-710-ionlab-(Germany)

استخدم في تعديل الدالة الحامضية في عموم التجارب.

3- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية نوع

Digital conductivity meter-710-ionlab-(Germany)

4 - ميزان حساس نوع

Balance Sartorius -AG-TE-214.S-(Germany)

5- جهاز قياس تحليل العناصر (C.H.N) نوع

Euro-EA-vector & Software(Italy)

المختبر المركزي – جامعة الكوفة

6-جهاز الرج الكهربائي (هزاز) نوع

Electrical Shaker(Memmert-Gmbh-cok –(Germany)

7-جهاز قياس درجة الانصهار نوع

Melting point apparatus,MFB-600.010 F,(England)

استخدم لقياس درجة انصهار الكواشف والمعقدات المستخلصة

8-جهاز السيطرة على درجة الحرارة نوع

Temperature Control Circulator Laboratory Supply Company

استخدم لدراسة تأثير درجة الحرارة .

9- مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع

FT-IR- Tests cane 8400, Shimadzu, (Japan)

10- مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية نوع

UV-Visible SP. Double beam-1800, Shimadzu, (Japan)

مزود بخلايا من الكوارتز بطول ممر اشعاع (1cm) لغرض تسجيل اطياف المحاليل

11- جهاز قياس الامتصاص الذري-اللهبي نوع

Atomic Absorption Spectrophotometer-AA-6300-Shimadzu, (Japan)

المختبر المركزي – جامعة الكوفة.

(2-2) المواد الكيميائية المستخدمة:-

استعملت المواد الاتية المجهزة من الشركات المبينة ادناه:-

Substance	Formula	Company	% Purity
Ammonium thiocyanate	NH ₄ SCN	BDH	97.5
Ascorbic Acid	C ₆ H ₈ O ₆	CARLO ERAB	Analar
Benzene	C ₆ H ₆	AVON CHEM	99.0
Cadmium(II)Nitrate tetra hydrate	Cd(NO ₃).4H ₂ O	BDH	97.0
Carbon Tetrachloride	CCL ₄	BDH	99.0
Chloroform	CHCl ₃	GCC	99.0
Chromium(III)Nitrate.9hy- drate	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	98.0
Cobalt(II)Nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	BDH	97.0
Copper(II)Nitrate . Trihydrate	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	BDH	96.0
Dichloride methane	CH ₂ Cl ₂	Chem.Supply	99.5
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	BDH	96.0
Hydrochloric Acid	HCl	HIMEDIA	35% w/v
Iron(III)-nitrate-9-hydrate	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	BDH	97.0
Lead(II)Nitrate	Pb(NO ₃) ₂	BDH	99.0
Nickel(II)Nitrate hexahydrate	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	BDH	97.0

Nitric Acid	HNO ₃	Riedel- Dehaen	65.0% v/v
Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	BDH	Analar
Potassium bromide	KBr	Chem.Supply	99.0
Potassium Cyanide	KCN	Merck	98.0
Potassium Dichromate	K ₂ Cr ₂ O ₇	Riedel-Dehaen	Analar
Potassium Iodate	KIO ₃	BDH	99.5
Potassium-Sodium titrate tetra hydrate	KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	Fluke	99.7
Potassium Sulphate	K ₂ SO ₄	Chem.Supply	99.5
Potassium thiocyanate	KSCN	BDH	98.0
Sodium Hydroxide	NaOH	MERCK	98.0
Toluene	C ₇ H ₈	GCC	99.0

1-BDH :British Drug Houses

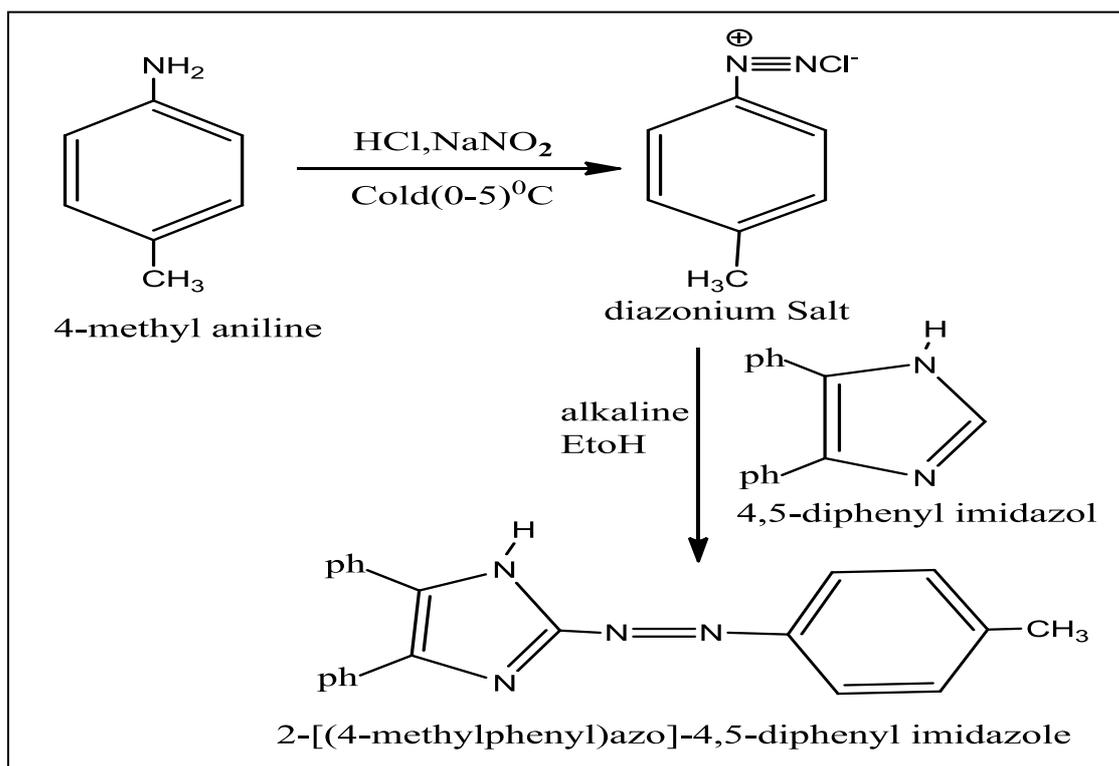
2-GCC:Gainland Chemical Company

(3-2) تحضير الكاشفين

(1-3-2) تحضير الكاشف 2-[(4-methyl phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole

1- تم تحضير الكاشف العضوي الجديد (4-MPADPI) غير متجانس الحلقة وذلك من اذابة (1.07g, 0.01mol) من 4- ميثيل انلين في مزيج مكون من (3mL) حامض الهيدروكلوريك المركز و(15mL) من الماء المقطر في حمام ثلجي مكون من (50g) جريش الثلج ثم اضيف الى المزيج الناتج محلول نترت الصوديوم (0.7g) من الملح مذابة في 10mL ماء مقطر) بالتدريج مع التحريك المستمر تحت درجة حرارة اقل من (5°C) ترك المحلول ليستقر مدة (15) دقيقة لإتمام عملية الازوته .

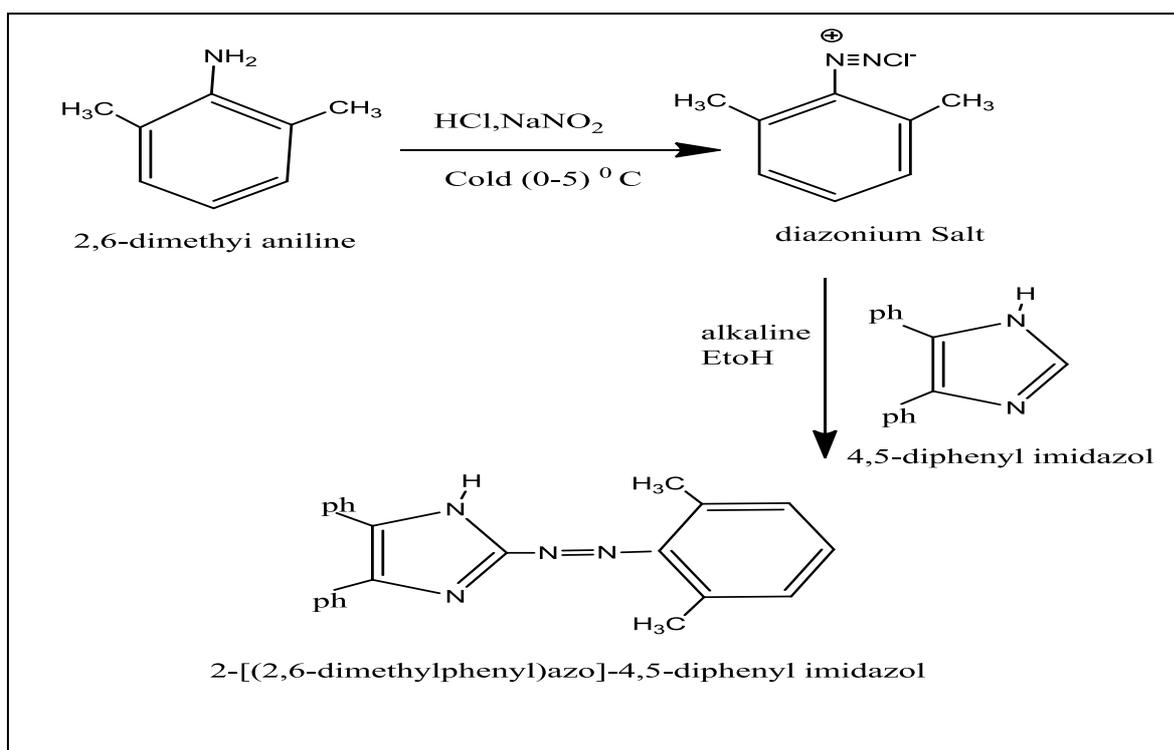
2- تم اضافة ملح الديازونيوم المحضر في الفقرة (1) بشكل قطرات مع التحريك المستمر الى محلول مشتق الاميدازول (0.01mol, 2.2g) مذاب في مزيج من الايثانول (150mL) وهيدروكسيد الصوديوم (50mL) بتركيز (10%) (لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي الفاتح 3- ترك المحلول الى اليوم التالي ولغرض الحصول على الكاشف بشكله الصلب جرى إضافة حامض الهيدروكلوريك (0.1M) وعلى شكل قطرات لغرض تعديل الدالة الحامضية للوصول الى (pH=6) ترك الراسب يركد ، رشح وغسل بالماء المقطر للتخلص من كلوريد الصوديوم الناتج من جراء عملية التعادل ، ترك الراسب البرتقالي ليجف ، ثم اعيدت بلورته مرتين من مزيج ايثانول :ماء (1:1) وترك ليجف في الهواء ، وقيست درجة انصهاره وكانت (215-217°C) تم حساب النسبة المئوية للناتج فكانت (85%) .



2-3-2) تحضير الكاشف 2-[(2,6-dimethyl phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole

تم تحضير الكاشف العضوي الجديد (2,6-DMPADPI) بخطوتين تضمنت :-
 1- بإذابة (1.21g,0.01mol) من 2,6-ثنائي مثيل انلين في مزيج مكون من (3mL) حامض الهيدروكلوريك المركز و(15mL) من الماء المقطر في حمام ثلجي مكون من (50g) جريش الثلج ثم اضيف الى المزيج الناتج محلول نترتيت الصوديوم [(0.7g) من الملح مذابة في (10mL) ماء مقطر] بالتدريج مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (5°C) ترك المحلول ليستقر مدة (30) دقيقة لإتمام عملية الازوته .

2- تم اضافة ملح الديازونيوم المحضر في الفقرة (1) بشكل قطرات مع التحريك المستمر الى محلول مشتق الاميدازول (0.01mol, 2.2g) مذاب في مزيج من الايثانول (150mL) وهيدروكسيد الصوديوم (50mL) بتركيز (10%) (لوحظ تلون المحلول باللون البني بعدها ترك المحلول الى اليوم التالي ولغرض الحصول على الكاشف بشكله الصلب جرى إضافة حامض الهيدروكلوريك (0.1M) وعلى شكل قطرات لغرض تعديل الدالة الحامضية للوصول الى (pH=6) ترك الراسب يركد ، رشح وغسل بالماء المقطر للتخلص من كلوريد الصوديوم الناتج من جراء عملية التعادل ، ترك الراسب البني ليجف ، ثم اعيدت بلورته مرتين من مزيج ايثانول :ماء (1:1) وترك ليجف في الهواء ، وقيست درجة انصهاره وكانت (168-170°C) تم حساب النسبة المئوية للناتج فكانت (78%)



(4-2) - تحضير المحاليل القياسية :-

(1-4-2) تحضير محلول الكوبلت الثنائي القياسي (1mg/mL)

حضر محلول الكوبلت الثنائي القياسي بإذابة (0.5089g) من $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية.

(2-4-2) تحضير محلول ثايوسيانات الامونيوم (50% w/v)

حضر محلول ثايوسيانات الامونيوم بإذابة (50g) من المادة (NH_4SCN) في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية.

(3-4-2) تحضير محلول حامض الاسكوريك (2% w/v)

حضر محلول حامض الاسكوريك بإذابة (2g) من ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .

(4-4-2) تحضير محلول الكاشف الجديد (4-MPADPI) (0.2% w/v)

حضر محلول الكاشف بإذابة (0.2g) من (4-MPADPI) في حجم قليل من الكلوروفورم وأكمل الحجم الى (100mL) بالكلوروفورم في قنينة حجمية قياسية .

(5-4-2) تحضير محلول الكاشف الجديد (2,6-DMPADPI) (0.1% w/v)

حضر محلول الكاشف بإذابة (0.1g) من (2,6-DMPADPI) في حجم قليل من الكلوروفورم وأكمل الحجم الى (100mL) بالكلوروفورم في قنينة حجمية قياسية.

(6-4-2) تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.0 1M)

حضر محلول هيدروكسيد الصوديوم من إذابة (0.04g) من المادة في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .

(7-4-2) تحضير محاليل الايونات الموجبة

حضر محلول 200µg و 300µg للأيونات الموجبة ($Ag^{1+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}$) ،
 Fe^{3+}, Cr^{3+}) بهيئة ملح النترات من إذابة الوزن المقرر لكل ملح اعتمادا على الوزن الجزئي للملح المستعمل لهذه العناصر في (100mL) من الماء المقطر .

(8-4-2) تحضير محاليل الايونات السالبة

حضر محلول 0.2% و 0.4% للأيونات السالبة الأتية (Br^{-}, SCN^{-}, CN^{-} ،
 $Cr_2O_7^{-}, IO_3^{-}, C_4H_4O_6^{-}, SO_4^{-}$ ،) بهيئة ملح البوتاسيوم من إذابة الوزن المقرر لكل ملح من هذه الاملاح المستعملة في (100mL) من الماء المقطر .

(9-4-2) تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك (0.5M)

حضر محلول من حامض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز (0.5M) وذلك بسحب (4.4mL) من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (11.4M) ووضعه في قنينة حجمية سعة (100mL) واكمل الحجم بالماء المقطر .

(10-4-2) تحضير محلول حامض النتريك (0.0 1M)

حضر محلول من حامض النتريك (HNO_3) بتركيز (0.0 1M) وذلك بسحب (0.07mL) باستعمال ماصة مايكروية من حامض النتريك بتركيز (14.5M) ووضعه في قنينة حجمية سعة (100mL) واكمل الحجم بالماء المقطر .

(5-2) تدابير العمل :-

(1-5-2) بناء منحنى المعايرة

تم أعداد منحنى المعايرة لعنصر الكوبلت بالاعتماد على الطريقة اللونية لمحلول ثايوسيانات الامونيوم⁽¹⁰⁵⁾ من قياس الامتصاص لتراكيز قياسية معلومة من محاليل ايون الكوبلت وعلى النحو الآتي :-

تم اخذ (5mL) من محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت تراوحت (1.696×10⁻⁴M- 27.145×10⁻⁴M) أي ما يعادل (0.50µg-800µg). أضيف الى كل محلول (0.5mL) من محلول (0.5M) حامض الهيدروكلوريك (Hydrochloric acid) و(2mL) من محلول ثايوسيانات الامونيوم (Ammonium thiocyanate) بتركيز (50%) و(1mL) من محلول حامض الاسكوريك (Ascorbic Acid) بتركيز (2%) وبعدها أضيف (1.5mL) من الأسيتون وعند أكمال الحجم الى (10mL) في قنينة حجمية قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول الموجي الاعظم ($\lambda_{max}= 620 \text{ nm}$) باستخدام خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) بعدها رسمت العلاقة بين الامتصاص والتراكيز المحضرة للحصول على منحنى المعايرة.

(2-5-2) استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI)

اجريت عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي وذلك بأخذ (5mL) من محلول الكوبلت يحتوي على (300µg) ($10.179 \times 10^{-4} \text{M}$) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=8) بإضافة بضع قطرات من (0.01M) من حامض النتريك او/ و (0.01M) من هيدروكسيد الصوديوم وضع في قمع فصل سعة (60mL). بعدها تم اضافة (5mL) من محلول (0.2%) من الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكوروفورم كطور عضوي، تم رج الطوران لمدة

الفصل الثاني ===== الجزء العملي

(15) دقيقة بعدها ترك المحلول لفترة من الزمن لفصل الطور المائي (الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي) عن الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد) بعدها تم أخذ الطور المائي لتقدير المتبقي من ايون الكوبلت الثنائي .

(3-5-2) استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)

اجريت عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي وذلك بأخذ (5mL) من محلول الكوبلت الذي يحتوي على (200µg) (6.787×10^{-4} M) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=8) بإضافة بضع قطرات من (0.01M) من حامض النتريك او (0.01M) من هيدروكسيد الصوديوم وضع في قمع فصل سعة (60mL) . ثم تم اضافة (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف العضوي (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي تم رج الطوران لمدة (10) دقائق ثم ترك لمدة من الزمن لفصل الطور المائي (الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي) عن الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد) بعدها أخذ الطور المائي لتقدير المتبقي من ايون الكوبلت الثنائي .

(4-5-2) تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي :-

تم تقدير ايون عنصر الكوبلت المتبقي في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص بالاعتماد على الطريقة اللونية⁽¹⁰⁵⁾ . قيس الامتصاص باستخدام الخطوات المستخدمة نفسها في أعداد منحنى المعايرة ومن قراءة الامتصاص يمكن معرفة تركيز عنصر الكوبلت المتبقي بعد الرجوع الى منحنى المعايرة (Calibration Curve)، وجد من تجارب اختباريه بالاعتماد على مبدأ الانتزاع (stripping) أن تركيز الكوبلت المنتقل الى الطور العضوي مساويا للمحسوب من الفرق بين التركيزين الكلي (الابتدائي) وتركيز الكوبلت المقدر في الطور المائي بعد إجراء عملية

الاستخلاص ، وقد تم اعتماد أسلوب الفرق بين التركيزين في اغلب التجارب في حساب قيمة نسبة التوزيع لسهولة التعامل مع الطور المائي

(5-5-2) تعيين نسبة التوزيع (D) :-

تم إيجاد نسب التوزيع (D) باتباع الطريقتين الآتيتين :-

أولاً:- اعتبار تركيز العنصر (الكوبلت) في الطور العضوي يمثل الفرق بين تركيزه الابتدائي والتركيز المقدر بعد الاستخلاص في الطور المائي .

ثانياً :- باتباع طريقة الانتزاع (Stripping) وتقدير تركيز العنصر في الطور العضوي مباشرة . وبملاحظة التطابق بين الطريقتين (1)،(2) اعتمدت الطريقة (1) في اغلب التجارب لسهولة التعامل مع الطور المائي واستخدمت العلاقة الآتية في حساب نسب التوزيع⁽⁷⁾.

$$\text{نسبة التوزيع} = \frac{\text{التركيز الكلي للعنصر في الطور العضوي}}{\text{التركيز الكلي للعنصر في الطور المائي}}$$

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}}$$

حيث ان

$$[M]_{org} = \text{تركيز الكوبلت في الطور العضوي}$$

$$[M]_{aq} = \text{تركيز الكوبلت في الطور المائي}$$

(6-5-2) دراسة تأثير العوامل المختلفة على قيم نسب التوزيع

للتوصل الى الظروف الفضلى للاستخلاص تم دراسة تأثير العوامل الآتية على قيمة نسبة التوزيع (D) والمتمثلة ب :-

(1-6-5-2) تأثير تغير الدالة الحامضية على قيمة نسبة التوزيع

Effect of (pH) on D value

بتثبيت تركيز الكاشفين (4-MPADPI) ، (2,6-DMPADPI) منفردين وفترة الرج ودرجة الحرارة وتركيز ايون (الكوبلت الثنائي) تم تغيير الدالة الحامضية بدوال حامضية مختلفة تراوحت من (1-9) باستخدام قطرات من محلول حامض النتريك (0.01M) او/ و محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.01M) باستخدام مقياس الدالة الحامضية وتم متابعة قيم نسب التوزيع لإيجاد الدالة الحامضية (pH) الفضلى لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين المستخدمين.

(2-6-5-2) تأثير زمن الرج على قيمة نسبة التوزيع

Effect of Shaking Time on D value

بعد تثبيت الظروف المناسبة للاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين المستخدمين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حده تمت دراسة تأثير زمن الرج للطورين (العضوي ،المائي) لمعرفة مدى تأثيره على قيمة نسبة التوزيع لأيون الكوبلت الثنائي .

(3-6-5-2) تأثير تركيز العنصر على قيمة نسبة التوزيع

Effect of Metal Concentration on D Value

بتثبيت الظروف المناسبة للاستخلاص من حيث الدالة الحامضية وتركيز الكاشفين المستخدمين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حدة وبثبوت درجة الحرارة وفترة الرج تم دراسة تأثير تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور المائي على قيمة نسبة التوزيع بين الطورين.

(4-6-5-2) تأثير قطبية المذيب العضوي على قيمة نسبة التوزيع

Effect of the Organic Solvent Polarity on D Value

تم استخدام مذيبات عضوية مختلفة القطبية لأذابه الكاشفين كطور عضوي وبالظروف الفضلى المناسبة للاستخلاص نفسها. تم دراسة تأثير قطبية المذيب العضوي على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين المستخدمين (4-MPADPI),(6-MBTABP) كل على حدة. لمعرفة تأثير قطبية المذيب على عملية التوزيع وبالتالي على عملية الاستخلاص.

(5-6-5-2) تأثير عملية التمليح على قيمة نسبة

Effect of Salting on D Value

أجريت عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي وبتثبيت تركيزه وتركيز الكاشفين المستخدمين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حدة وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها مع اضافة (1mL) من محلول (1M) كلوريد الامونيوم كعامل تمليح لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

(6-6-5-2) تأثير طريقة الدفعات بالاستخلاص

Effect of Batch Method on Extraction

تم اجراء عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي بواسطة استخدام الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حدة وبتثبيت الظروف المناسبة الأخرى وباستخدام تقنية الدفعات الصغيرة بدلا من استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي وقد جرى الاستخلاص على ثلاث مراحل بعد تقسيم الطور العضوي الى ثلاثة حجوم متساوية و حساب قيمة (D) بعد انتهاء عملية الاستخلاص الثالثة للطبقة المائية نفسها.

(7-6-5-2) تأثير عوامل الأكسدة والاختزال على قيمة نسبة التوزيع

Effect of Oxidation & Reduction Reagents on(D) Value

تم استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بنتيبت تركيزه وتركيز الكاشفين المستخدمين في عملية الاستخلاص (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حده وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها مع اضافة (1mL) من محلول بيرو كسيد الهيدروجين (H_2O_2) (35%) كعامل مؤكسد لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص . كذلك أجريت عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي ولكن بإضافة (1mL) من محلول كلوريد القصدير الثنائي المائي (1M) كعامل مختزل لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

(8-6-5-2) تأثير الاستخلاص بطريقة الإغناء (تقنية التركيز الحجمي)

Effect of Enrichment Extraction (Volume Concentration Technique)

تم اجراء عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها مع الكاشفين المستخدمين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حده ولكن باستخدام حجوم مختلفة من الطور المائي تراوحت بين (5-25mL) لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي .

(9-6-5-2) تأثير الايونات السالبة. Effect of Anions

تم اجراء عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين (4-MPADPI) ، (2,6-DMPADPI) كل على حده في الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها مع اضافة تراكيز مختلفة من بعض الايونات السالبة ، مثل $Cr_2O_7^-$, Br^- , IO_3^- , CN^- (SO_4^- , $C_4H_4O_6^-$, SCN^-) لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

Effect of Cations (10-6-5-2) تأثير الايونات الموجبة.

اجريت عملية الاستخلاص للكوبلت الثنائي مع الكاشفين المستخدمين بالدراسة (4-MPADPI)، (2,6-DMPADPI) كل على حدة. وبالظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة مع اضافة (300µg/5mL) و (200µg/5mL) على التوالي من بعض الايونات الموجبة كمتداخلات (Ag^{1+} ، Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Fe^{3+} ، Ni^{2+} ، Cr^{3+}) وذلك لمعرفة تأثير ذلك على عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي .

(11-6-5-2) تأثير درجة الحرارة على قيمة نسبة التوزيع وحساب بعض الدوال

الثرموديناميكية.

Effect of Temperature on D Value & Determination of some Thermodynamic Functions

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة نسبة التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي تم اخذ درجات حرارية مختلفة تراوحت ما بين $25-45^{\circ}C$ باستخدام الكاشفين (4-MPADPI)، (2,6-DMPADPI) . باستعمال حمام مائي (Water Bath) وبتثبيت الظروف الأخرى أجريت عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي ، ثم فصل الطوران وأجريت عملية التقدير لأيون الكوبلت الثنائي المتبقي في الطور المائي . وقد تم حساب الدوال الثرموديناميكية الانثاليبي (ΔH) والطاقة الحرة (ΔG) والان تروبي (ΔS) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع كل من الكاشفين ومن قيم الميل (Slop) لكل خط مستقيم وتطبيق معادلة (Vant- Hoff Equation) تم حساب قيم الانثاليبي الاستخلاص اما قيم (ΔG) و (ΔS) فقد تم حسابهم باستخدام معادلة (Gibbs).

(2-6-5-12) تأثير توليف الكاشفين بتغير الدالة الحامضية على قيم نسبة التوزيع

Effect of Synergism in change of (pH) on D value

تم دراسة تأثير توليف الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي وبدوال حامضية مختلفة تراوحت مابين (5-8) وفي الظروف الفضلى وبمزج حجوم متساوية من الكاشفين وبثبوت درجة الحرارة ومدة الرج لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص.

(2-6-6) دراسة تكافؤية المعقدين المستخلصين

Stoichiometry of the extracted complexes

لاقتراح صيغة المعقدين المستخلصين لأيون الكوبلت الثنائي تم استخدام الطرائق الآتية:

(2-6-1) طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة) Job's Method :

تتضمن طريقة جوب للمتغيرات المستمرة بأخذ تراكيز متساوية من ايون الكوبلت الثنائي والكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) منفردين وبمزج حجوم مختلفة من $Co(II)$ والكاشفين كل على حده بحيث يكون الحجم النهائي مساويا (10mL) وبتثبيت الظروف الفضلى وبعد إجراء عملية الاستخلاص، قيس الامتصاص للطور العضوي لكل تركيز ورسمت العلاقة بين الامتصاص والنسب الحجمية⁽¹⁰⁶⁾.

(2-6-2) طريقة النسب المولية (Mole Ratio Method)

في هذه الطريقة تم استخدام تركيز معلوم و ثابت من $Co(II)$ مع تراكيز متزايدة ومتناسبة من الكاشفين المستخدمين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حده وبعد إجراء عمليات الاستخلاص لكل التراكيز. قيس الامتصاص للطور العضوي لكل التراكيز وعند أعظم طول موجي ورسمت العلاقة بين الامتصاص والنسب المولية⁽¹⁰⁷⁾ (M/L) .

Spector photometric Studied (7-2) الدراسات الطيفية

(1-7-2) دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-Vis-Spectra)

تم دراسة أطيايف الامتصاص للأشعة المرئية – فوق البنفسجية في المنطقة المحصورة ما بين

nm (200-1100) لكل من المحاليل الآتية :-

- 1- طيف الامتصاص لمحلول ايون الكوبلت الثنائي .
- 2- طيف الامتصاص لمحلول ايون الكوبلت الثنائي مع الثايوسيانات.
- 3- طيف الامتصاص لمحلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب في الكلوروفورم .
- 4- طيف الامتصاص لمحلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب في الكلوروفورم.
- 5- طيف الامتصاص للطور العضوي بعد استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI) .
- 6- طيف الامتصاص للطور العضوي بعد استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI) .

(2-7-2) دراسة طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (FT-IR-Spectra)

تم تسجيل أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة الآتية على شكل قرص

صلب (KBr) عند مدى $(4000-200\text{cm}^{-1})$

- 1- طيف الامتصاص للمادة (4,5-Diphenylimidazole) .
- 2- طيف الامتصاص للكاشف (4-MPADPI) .
- 3- طيف الامتصاص للكاشف (2,6-DMPADPI) .
- 4- طيف الامتصاص لمعدد الكوبلت المستخلص مع الكاشف (4-MPADPI) في الطور العضوي بعد اجراء عملية الاستخلاص.

5- طيف الامتصاص لمعقد الكوبلت مع الكاشف (2,6-DMPADPI) في الطور العضوي بعد اجراء عملية الاستخلاص .

(3-7-2) التحليل الكمي الدقيق للعناصر Elemental analysis(C.H.N)

تم تشخيص لكاندي الازوالجديدين غير متجانسي الحلقة (4-MPADPI)،(2,6-DMPADPI) بواسطة تقنية التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N) . وقد تم مقارنة القيم المستخرجة عمليا مع القيم المحسوبة نظريا .

(8-2) طيف الامتصاص الذري للمعقدات Atomic absorption Spectra

تم قياس طيف الامتصاص الذري للمعقدين المحضرين لتقدير النسبة المئوية للكوبلت في هذين المعقدين وقد تم مقارنة النتائج العملية مع النتائج المحسوبة نظريا.

(9-2) تحضير المعقدات الصلبة Preparation of Complexes

1- تحضير المعقد الصلب $[\text{Co}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4)_2]$:-

تم تحضير المعقد الصلب من ايون الكوبلت الثنائي الى الكاشف (4-MPADPI) وذلك من اضافة (0.1445 g, 0.5 m.mol) من ملح نترات الكوبلت المائية المذابة في (20mL) من الماء المقطر بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.3380g, 1m.mol) من الكاشف المذاب في (20mL) من الايثانول وسخن المزيج بدرجة حرارة (30 °C) لمدة ثلاث ساعات وبعدها ترك المزيج ليجف، ثم اعيدت بلورة المعقد المتكون بالايثانول وبعدها ترك ليجف في الهواء للحصول على المعقد الصلب .

2- تحضير المعقد الصلب $[\text{Co}(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2]$:-

تم تحضير المعقد الصلب بنسبة (2:1) من $\text{Co}(\text{II})$ الى الكاشف (2,6-DMPADPI) وذلك من اضافة (0.0181g, 0.0625 m.mol) من ملح نترات الكوبلت المائية المذابة في (20mL) من الماء المقطر بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (0.1250 m.mol) من الكاشف المذاب في (20mL) من الايثانول وسخن المزيج بدرجة حرارة

الفصل الثاني ===== الجزء العملي

(30 °C) لمدة ثلاث ساعات وترك المزيج ليُجف في الهواء وبعدها تم إعادة بلورته بالإيثانول وجفف للحصول على المعقد الصلب.

(10-2) تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعقد

Determination of some physical properties for the complex

(1-10-2) تعيين درجة انصهار الكاشفين (4-MPADPI) ، (2,6-DMPADPI)

ومعقديهما مع (II) Co. (Melting Point)

تم تعيين درجة انصهار الكاشفين (4-MPADPI)،(2,6-DMPADPI) قبل

الاستخلاص وللمعقدين الصلبين التي تم تحضيرهما لأيون الكوبلت (II) مع الكاشفين منفردين باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار .

(2-10-2) قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين

(Conductivity measurements)

تم قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين منفردين بعد إجراء عملية

الاستخلاص ، وذلك بأخذ تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) من المعقدين المستخلصين في مذيب الإيثانول وبدرجة حرارة المختبر.

(11-2) دراسة تطوير طريقة جديدة لتعيين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي .

تم تطوير طريقة جديدة لتقدير ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي وذلك بأجراء عملية الاستخلاص لتراكيز مختلفة من ايون الكوبلت ($1.696 \times 10^{-4} \text{ M}$ - $13.572 \times 10^{-4} \text{ M}$) اي ما يعادل ($400 \mu\text{g}/5\text{mL}$ - $50 \mu\text{g}/5\text{mL}$) وبدالة حامضية ($\text{pH}=8$) وباستخدام حجوم متكافئة من الطورين اجريت عملية الاستخلاص مع الكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) كل على حده وبعد فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية نقل (1mL) من الطبقة العضوية الى قنينة حجمية سعة (10mL) وأكمل الحجم الى العلامة باستخدام الكلوروفورم ، وقيس الامتصاص لمحاليل معقد (Co^{2+}) مع الكاشف (4-MPADPI) عند ($\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$) ، اما محاليل معقد (Co^{2+}) مع الكاشف (2,6-DMPADPI) فقد قيست الامتصاصية عند طول موجي اعظم ($\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$).

(12-2) اعداد النماذج المستخدمة في التحليل.

لتهيئة النماذج المستخدمة لأغراض التحليل الطيفي لتقدير عنصر الكوبلت فقد تضمنت استخدام طريقة الهضم وكما يلي:

(1-12-2) أنموذج الشعر (Hair Sample)

تم اخذ انموذج الشعر من فروة الرأس .اذ قص الشعر ببعد حوالي (2-3 cm) من فروة الرأس . حيث تزن العينة (1g) ، ثم غسل أنموذج الشعر أولاً مع الاسيتون (2mL) ثم مع الماء المقطر (1mL) مرتين بعد ذلك جفف الأنموذج لمدة (20) دقيقة بدرجة حرارة الغرفة ثم هضم انموذج الشعر باستخدام (1mL) من حامض النتريك المركز . ثم وضع الأنموذج في قنينة حجمية سعة (50mL) واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة⁽⁸⁹⁾.

(2-12-2) أنموذج فيتامين (B₁₂) . (Vitamin B₁₂)

أخذت امبولة فيتامين (B₁₂) والتي تحتوي على (1000µg /2mL) من سيانو كوبل امين (COX-PHARMACE-Com.China) ونسبة الكوبلت (43.44µg/ 2mL) حيث تم رجها بشكل جيد وبعدها تم سحب (1mL) من محلول (B₁₂) ونقلها الى قنينة جافة وبعدها اضيف (8mL) من حامض النتريك (1:1) الى المحلول وسخن حتى الجفاف . ثم اضيف (8mL) من حامض الهيدروكلوريك (1:1) الى انموذج (B₁₂) وسخن الى قريب الجفاف ثم برد المحلول ثم اذيب بقليل من الماء القطر ونقل المحلول الى قنينة حجمية سعة (50mL) واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر⁽⁸⁹⁾.

(13-2) تقدير عنصر الكوبلت في النماذج (الشعر، فيتامين B₁₂)

Determination of Cobalt element in the Samples(Hair, Vitamin B₁₂).

تلخصت الطريقة بأخذ (5mL) من النماذج (الشعر، فيتامين B₁₂) بعد هضمها حيث عدلت الدالة الحامضية الى (pH=8) وبعدها نقل المحلول الى قمع فصل سعة(60mL) ثم اضيف حجم مكافئ من الطبقة العضوية المحتوية على الكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) منفردين والمذايين بالكلوروفورم لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محلوله المائي وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة ثم فصلت الطبقة المائية عن الطبقة العضوية وتم اخذ الطبقة العضوية وتم قياس الامتصاص لها عند الطول الموجي لأعظم امتصاص (λ_{max}) ومن منحنى المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي في الطبقة العضوية تم تعيين كمية الكوبلت في النماذج التحليلية .

(14-2) المعالجة الاحصائية للنتائج

اعتمدت قيم الانحراف المعياري النسبي (RSD%) عند قياس الامتصاص كمقياس لتوافق النتائج في عموم التجارب ولهذا الغرض أجريت عملية استخلاص الكوبلت الثنائي بتراكيز هي $(20.362 \times 10^{-4} \text{M})$, $(13.572 \times 10^{-4} \text{M})$ مع كلا الكاشفين المستخدمين قيد الدراسة (2,6-DMPADPI),(4-MPADPI) منفردين .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

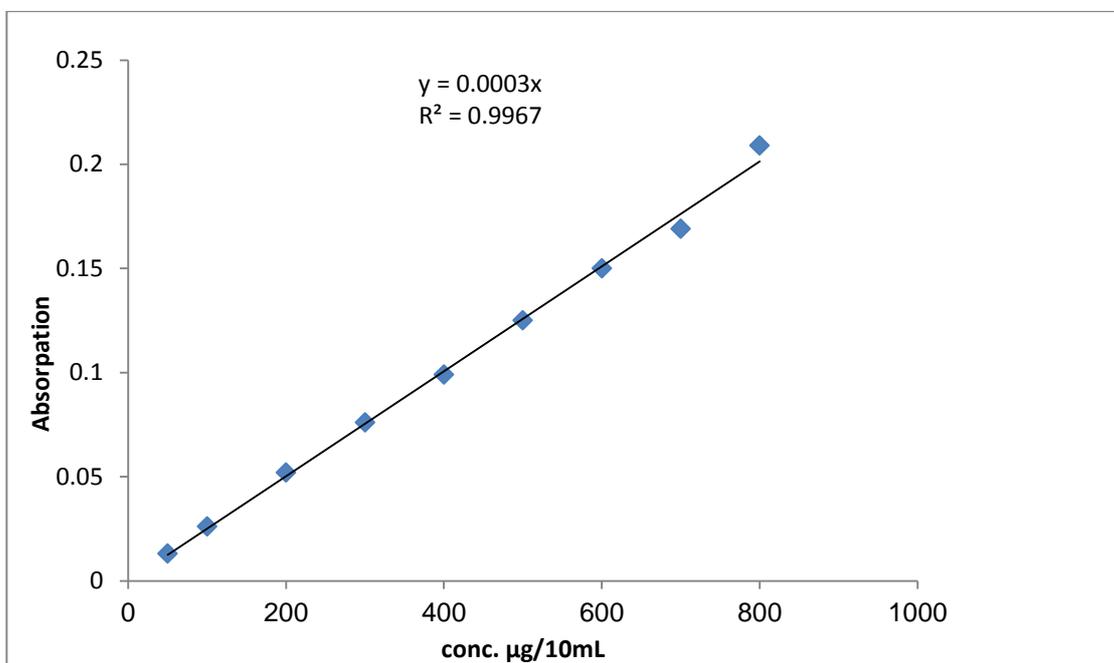
Results and Discussion

3- النتائج والمناقشة Results and discussions

(1-3) منحنى المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي

Calibration Curve of Co(II)

بعد التأكد من الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لامتصاص معقد الكوبلت الثنائي مع محلول ثايوسيانات الأمونيوم. حيث ان المسح الطيفي لامتصاص الأشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-Visible) لمعقد الكوبلت الثنائي اوضح ان اعظم امتصاص للمعقد كان عند ($\lambda_{max}=620\text{ nm}$) وهذا قد جاء مطابقا مع ما ذكر في الادبيات⁽¹⁰⁵⁾. وجرى تحضير تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائي تراوحت ما بين ($50\mu\text{g}/10\text{ml}$ - $800\mu\text{g}/10\text{ml}$) وتم تقديرها بالطريقة اللونية بإضافة محلول ثايوسيانات الامونيوم المذكورة في الفقرة (1-5-2) والذي يمتص عند طول موجي اعظم ($\lambda_{max}=620\text{nm}$). حيث تم تسجيل الامتصاص لكل تركيز من ايون الكوبلت الثنائي ورسم العلاقة ما بين الامتصاص والتراكيز وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى (Least Square method) تم الحصول على علاقة خطية بين الامتصاص والتركيز كما موضح في الشكل (1-3).



الشكل (1-3) يوضح منحنى المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي

(2-3) العوامل المؤثرة في قيم نسبة التوزيع

Effect of factors on the value of (D)

من اجل الحصول على افضل النتائج في عملية الاستخلاص جرت دراسة بعض المحددات الكيميائية المتمثلة بالدالة الحامضية - زمن الرج او التماس-طبيعة المذيب ---- الخ. وذلك للوصول الى افضل حالة توازن كيميائي والتي عندها تتساوى الطاقة الحرة للمادة المذابة في كلا الطورين غير المتجانسين.

(1-2-3) تأثير الدالة الحامضية في قيم نسب التوزيع

Effect of pH on (D) Values

من المعلوم ان الدالة الحامضية تلعب دورا مهما في عملية استخلاص الايونات الفلزية (108). ولمعرفة تأثيرها في الاستخلاص تم حساب قيم نسب التوزيع (D) لاستخلاص تركيز ثابت من ايون الكوبلت الثنائي ($10.179 \times 10^{-4} M$) اي ما يعادل ($300 \mu g$) في (5mL) من محاليل مختلفة الدالة الحامضية (pH=1-9) كطور مائي مع حجم مكافئ من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي والنتائج موضحة في الجدول (1-3).

الجدول (1-3) يوضح تأثير الدالة الحامضية على نسب التوزيع (D) لأيون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI).

pH	D	% E
1	3.433	77.441
2	4.422	81.556
3	4.625	82.222
4	4.882	82.998
5	5.000	83.333
6	5.000	83.333
7	5.165	83.779
8	10.252	91.111
9	5.429	84.445

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز ($10.179 \times 10^{-4} M$) بدوال حامضية مختلفة كل على حدة
الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم
زمن الرج :- عشرة دقائق
درجة الحرارة :- $(25 \pm 3) ^\circ C$

وحسبت كذلك قيم التوزيع لاستخلاص ($6.787 \times 10^{-4} M$) من ايون الكوبلت الثنائي اي ما يعادل ($200 \mu g$) في ($5 mL$) من محاليل مختلفة الدالة الحامضية ($pH=1-9$) كطور مائي مع حجم مكافئ من (0.1%) محلول الكاشف ($2,6-DMPADPI$) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي والنتائج موضحة في الجدول (2-3).

الجدول (2-3) يوضح تأثير الدالة الحامضية في استخلاص ايون (Co^{2+}) باستخدام الكاشف ($2,6-DMPADPI$).

pH	D	E%
1	0.132	11.660
2	0.224	18.300
3	0.621	38.309
4	0.764	43.301
5	0.935	48.320
6	1.222	54.995
7	2.333	69.996
8	4.455	81.668
9	2.158	68.334

الطور المائي:- ($5 mL$) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز ($6.787 \times 10^{-4} M$) بدوال حامضية مختلفة
الطور العضوي:- ($5 mL$) من (0.1%) محلول الكاشف ($2,6-DMPADPI$) المذاب بالكلوروفورم
زمن الرج :- عشرة دقائق
درجة الحرارة :- $(25 \pm 3)^\circ C$

يتبين من الجدولين (1-3),(2-3) ان افضل استخلاص لأيون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين ($2,6-DMPADMI$),(4-MPADPI) في وسط قاعدي ($PH=8$)، وعندها سنحصل على افضل قيمة لنسبة التوزيع وبالتالي افضل نسبة مئوية للاستخلاص وعند زيادة الدالة الحامضية سوف تنخفض قيمة (D) وبالتالي نقصان في (E%). ان تأثير الدالة الحامضية له دور مهم في عمليات استخلاص الايونات الفلزية وربما يعود تأثير ذلك الى طبيعة خواص الكواشف العضوية المستخدمة لعمليات الاستخلاص بالمذيب وتأثيرها بالدالة الحامضية اذ ان انخفاض نسبة التوزيع لأيون (Co^{2+}) مع الكاشفين ($4-MPADPI$) و($2,6-DMPADPI$) في الوسط الحامضي ربما يعود الى انشغال المزدوج الالكتروني الحر الموجود على ذرة النيتروجين لحققة الاميدازول بالبروتون الحامضي مما يقلل من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي . وعند ($pH=8$) يتحرر المزدوج الالكتروني من تأثير البروتون الحامضي فتزداد فرصة

استخلاص ايون الكوبلت الثنائي. اما عند (pH=9) فنلاحظ انخفاض الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI), (2,6-DMPADPI) ويعزى ذلك الى حصول ترسيب لأيون الكوبلت الثنائي وتكوين $Co(OH)_2$ مما يؤدي الى زيادة تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور المائي ونقصان قيمة (D) وبالتالي نقصان النسبة المئوية للاستخلاص (%E) وتتفق نتائج هذه الدراسة مع نتائج دراسات اخرى (84,86,109,110).

(2-2-3) تأثير زمن الرج على قيم نسبة التوزيع.

Effect of Shaking Time on(D)Values

تمت متابعة حساب التغير في قيم نسبة التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين (4-MPADPI), (2,6-DMPADPI) كل على حدة كدالة لزمن الرج وذلك برج الطورين لفترات زمنية مختلفة ما بين (5-30) دقيقة ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدولان (3-3),(4-3).

الجدول (3-3) يوضح تأثير زمن الرج على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI).

Time (min)	D	%E
5	6.759	87.111
10	10.252	91.112
15	11.330	91.889
20	8.677	89.666
25	8.000	88.880
30	6.500	86.666

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز $(10.179 \times 10^{-4} M)$ عند (pH=8)
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكوروفورم
 زمن الرج :- (X) دقيقة
 درجة الحرارة :- $(25 \pm 3)^\circ C$

جدول (3-4) يوضح تأثير زمن الرج على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)

Time (min)	D	%E
5	2.750	73.333
10	4.455	81.668
15	4.000	80.000
20	2.529	71.663
25	2.158	68.334
30	1.857	64.998

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون (Co²⁺) بتركيز (6.787×10⁻⁴M) عند (pH=8)
الطور العضوي:- (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكوروفورم
زمن الرج :- (X) دقيقة
درجة الحرارة :- (25±3)°C

نلاحظ من الجدولين (3-3),(4-3) ان افضل زمن رج لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) هو (15) دقيقة بينما افضل زمن رج لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) هو (10) دقائق بعدها نلاحظ انخفاض في قيم (D) مع مرور الزمن. ان زيادة زمن الرج يزيد من فرصة التماس بين الطبقتين المائية والعضوية اي زيادة المساحة السطحية بين الطورين المتماسين اللذين يختلفان في الجهد الكيميائي في بادئ الامر تبعا لاختلاف مكونات كل طور وعملية الرج تعجل الوصول الى حالة الاتزان الجهدية بين الطورين. اما انخفاض نسبة التوزيع (D) بعد قيمتها العظمى عند تجاوز مدة الرج فربما يعزى الى اسباب عدة منها تحطم المعقد المتكون او تكون طور ثالث وتنفق هذه النتائج مع نتائج دراسات اخرى (79,80,93,111).

(3-2-3) تأثير تركيز ايون الكوبلت الثنائي على قيم نسب التوزيع (D)

Effect of Co(II) concentration on the (D)Values

تم استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محاليله المائية المحتوية على كميات متزايدة من الايون تتراوح (50µg/5ml-350µg/5ml) ما يعادل (1.696×10⁻⁴M-11.878×10⁻⁴M) مع (0.2%) من الكاشف (4-MPADPI) ومع (0.1%) من الكاشف (2,6-DMPADPI) مرة اخرى وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها من التجارب السابقة. نتائج تأثير هذه الدراسة موضحة في الجدولين (3-5),(3-6) والشكلين (3-2),(3-3)

جدول (3-5) يوضح تأثير اختلاف تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الاستخلاص باستخدام الكاشف (4-MPADPI)

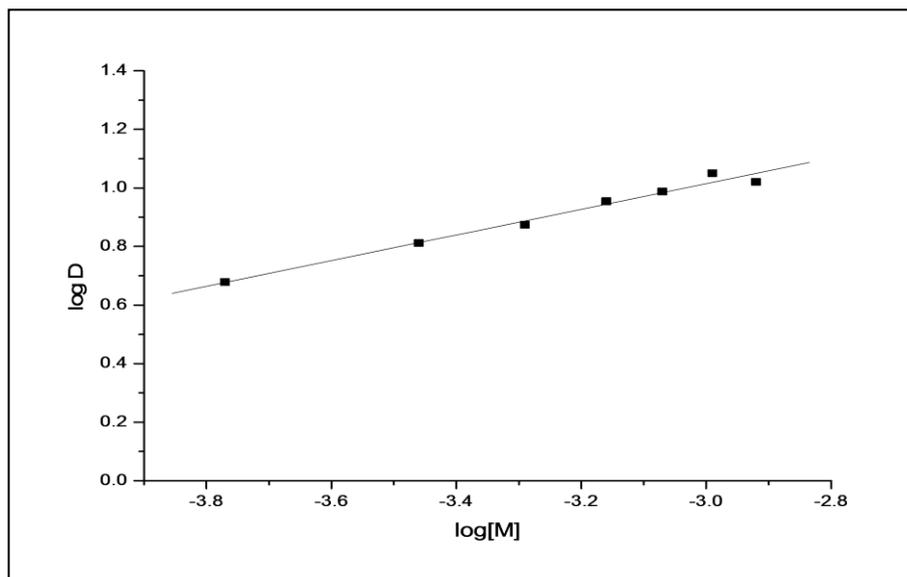
$[M] \times 10^{-4}$	D	%E
1.696	4.773	82.667
3.393	6.501	86.668
5.090	7.493	88.225
6.787	9.000	90.000
8.484	9.715	90.667
10.179	11.330	91.889
11.876	10.666	91.428

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون الكوبلت الثنائي بتركيز مختلفة عند (pH=8)
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكوروفورم
 زمن الرج :- (15) دقيقة
 درجة الحرارة :- 25 ± 3 °C

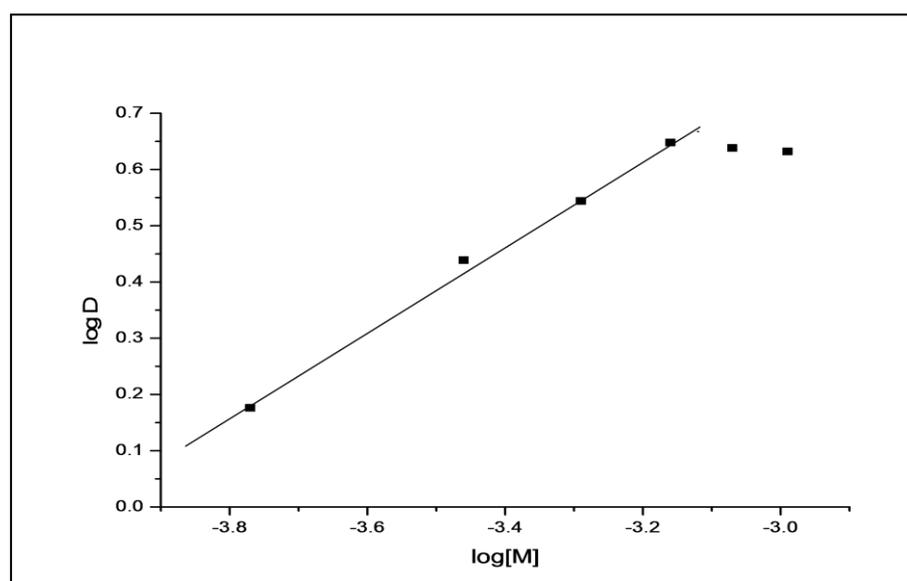
جدول (3-6) يوضح تأثير اختلاف تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الاستخلاص باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)

$[M] \times 10^{-4}$	D	%E
1.696	1.5000	60.000
3.393	2.750	73.333
5.090	3.5000	77.777
6.787	4.455	81.668
8.484	4.357	81.332
10.179	4.294	81.110

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون الكوبلت الثنائي بتركيز مختلفة عند (pH=8)
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكوروفورم
 زمن الرج :- (10) دقائق
 درجة الحرارة :- 25 ± 3 °C



الشكل (2-3) يوضح تأثير تركيز ايون (Co^{2+}) على قيم نسب التوزيع باستخدام الكاشف (4-MPADPI)



الشكل (3-3) يوضح تأثير تركيز ايون (Co^{2+}) على قيم نسب التوزيع باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)

نلاحظ من الجدولين (3-3), (4-3) والشكلين (2-3), (3-3) ان قيمة (D) تزداد مع زيادة تركيز ايون الكوبلت الثنائي عند استخلاصه بواسطة الكاشفين (4-MPADPI), (2,6-DMPADPI), وهذا التصرف متوقع بسبب استمرار التفاعل بين الايون والكاشفين المستخدمين الى حد افضل تركيز بعدها تبدأ قيم التوزيع بالنقصان لان زيادة تركيز الايون في الطور المائي تؤدي الى

تكوين اصناف اخرى للمعقد غير قابلة للاستخلاص مما يؤدي ذلك الى قلة نسبة الاستخلاص ونتائج هذه الدراسة متوافقة مع دراسات اخرى ذكرت في الادبيات (86,100,110-113).

(4-2-3) تأثير المذيب العضوي على قيم نسبة التوزيع

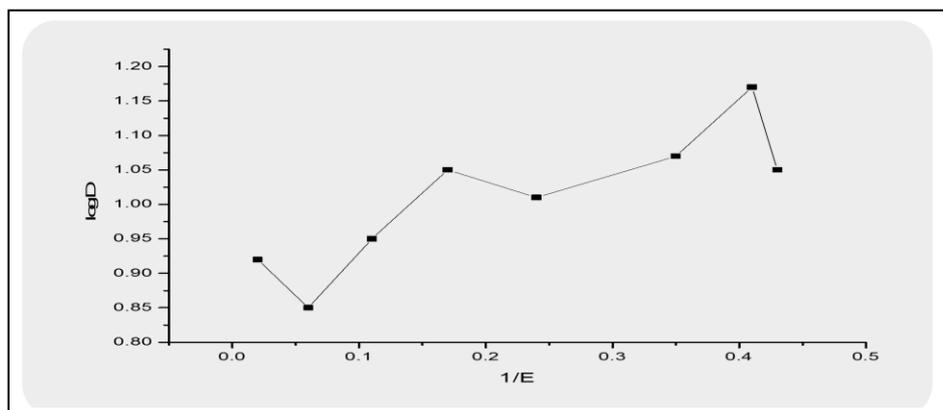
Effect of organic Solvent on (D) values

تم متابعة قيم نسب التوزيع (D) وبالتالي قيم النسبة المئوية للاستخلاص (%E). لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بتركيز $(10.179 \times 10^{-4} M)$ بواسطة الكاشف (4-MPADPI) و بتركيز $(6.787 \times 10^{-4} M)$ من ايون (Co^{2+}) مع الكاشف (2,6-DMPADPI) كل على حدة من محاليله المائية وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها مع الكاشفين باستخدام مذيبات عضوية تتباين في ثابت عزلها الكهربائي. ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدولين (7-3), (8-3) والشكلين (4-3), (5-3).

جدول (7-3) يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI).

المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	1/ε	D	%E
Nitrobenzene	35.70	0.027	8.375	89.333
Amyl alcohol	15.80	0.063	7.183	87.779
Dichloromethane	9.08	0.110	9.000	90.000
Chloroform	4.81	0.175	11.330	91.889
Diethyl ether	4.10	0.243	10.252	91.112
Benzene	2.80	0.357	11.858	92.222
Toluene	2.40	0.413	15.077	93.779
CCl ₄	2.28	0.438	11.330	91.889

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز $(10.179 \times 10^{-4} M)$ عند (pH=8)
الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب في مذيبات مختلفة
زمن الرج :- (15) دقيقة
درجة الحرارة :- $(25 \pm 3) ^\circ C$



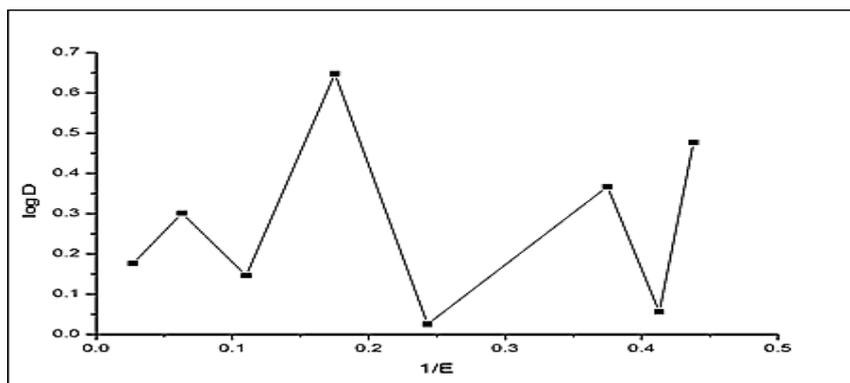
الشكل(3-4) يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على الاستخلاص لأيون (Co^{2+}) باستخدام الكاشف (4-MPADPI).

يتبين من خلال النتائج الموضحة في الجدول(3-7) ان افضل قيمة لنسبة التوزيع(D) والنسبة المئوية للاستخلاص (%E) لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) عند استخدام التلوين كمذيب عضوي اما السبب في استعمال الكلوروفورم بدل التلوين كمذيب عضوي للكاشف في الدراسة يعود الى السمية العالية للتلوين وبالتالي خطورة استعماله وصعوبة استخدامه في عمليات الاستخلاص هذا من جانب اما الجانب الاخر فان الفرق في نسبة التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (%E) عند استخدام التلوين و الكلوروفورم هي نسبة ضئيلة غير مؤثرة لذا تم اعتماد الكلوروفورم كمذيب للكاشف في هذه الدراسة.

جدول (3-8) تأثير قطبية المذيب العضوي على الاستخلاص لأيون (Co^{2+}) باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)

المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	1/ε	D	%E
Nitrobenzene	35.70	0.027	1.500	60.000
Amyl alcohol	15.80	0.063	2.000	66.666
Dichloromethane	9.08	0.110	1.400	58.333
Chloroform	4.81	0.175	4.455	81.668
Diethyl ether	4.10	0.243	1.060	51.456
Benzene	2.80	0.375	1.000	50.000
Toluene	2.40	0.413	1.145	53.379
CCl ₄	2.28	0.438	3.000	75.000

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز ($6.787 \times 10^{-4} M$) عند (pH=8)
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب في مذيبات مختلفة
 زمن الرج :- (10) دقائق
 درجة الحرارة :- $(25 \pm 3)^\circ C$



الشكل (3-5) يوضح تأثير قطبية المذيب على الاستخلاص لأيون (Co^{2+}) باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI)

يتبين من النتائج الموضحة في الجدول (3-8) ان افضل قيمة لنسبة التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (%E) لاستخلاص أيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) عند استخدام الكلوروفورم كمذيب عضوي للكاشف .

كما تظهر النتائج الموضحة في الجدولين (3-7) و(3-8) والشكلين (3-4) و(3-5) الى ان قيم نسب التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (%E) لا تعتمد على ثابت العزل الكهربائي للمذيبات المستخدمة والى عدم وجود علاقة خطية بين ثابت العزل الكهربائي للمذيب (E) وقيم نسب التوزيع (D).

وهذا خلاف ما تشير إليه علاقة بورن المتمثلة بالمعادلة الآتية ⁽¹¹⁴⁾.

$$\Delta G = \frac{Z_e^2}{2r} \left[\frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_o} \right] \text{ --- (1-3)}$$

حيث تشير حصول علاقة خطية في حالة استخلاص الازواج الايونية ،اذ ان (Z هي شحنة الايون ، r نصف القطر ، ϵ_o ثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي، ϵ_w ثابت العزل الكهربائي للماء ، ΔG الطاقة الحرة للانتقال الايوني.

ويتضح من ملاحظة الشكلين (3-6)،(3-7) عدم وجود مثل هذه العلاقة الخطية بين (log D) و(1/E) مما يعني عدم امكانية التحكم بنظام الاستخلاص في كل من هذه الانظمة عن طريق ثابت العزل للمذيب بتغير المذيب. ويعزى سبب ذلك ان المعقدين المستخلصين معقدان مخلبين متعادلان وان هذا النوع من المعقدات يتأثر بعوامل اكثر اهمية من ثابت العزل منها ذوبانية المعقد المستخلص او التركيب الفراغي للمذيب العضوي او احتواء المذيب على الاوكسجين من عدمه وهذا ما يؤيد بدوره دور تركيب المذيب العضوي في تحقيق افضل استخلاص وان هذه

النائج تتوافق مع دراسات اخرى اقرتها ادبيات منها استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (4-CMePADPI) (80,86,100,110).

(5-2-3) تأثير عملية التمليح على قيم نسبة التوزيع

Effect of Salting out on(D)values

لدراسة تأثير إضافة عامل التمليح في الاستخلاص تم اختيار كلوريد الامونيوم لهذا الغرض اذ تم حساب قيمة نسبة التوزيع لاستخلاص (300µg) ($10.179 \times 10^{-4}M$) من ايون الكوبلت الثنائي مع (0.2%) من الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم من وسط دالته الحامضية (pH=8) بوجود (1mL) من محلول (1M) من كلوريد الامونيوم وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة وقد لوحظ ان نسبة التوزيع (D) قد قلت بوجود عامل التمليح كما موضح في الجدول (3-9) ويعود السبب في ذلك الى سلوك ايون الكلوريد بوصفه عامل حجب يقلل من ارتباط الكاشف بالفلز. كما تم دراسة تأثير عملية التمليح لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي (200µg) ($6.787 \times 10^{-4}M$) مع (0.1%) من الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم من وسط دالته الحامضية (pH=8) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها وقد تبين من خلال الدراسة ان قيمة نسبة التوزيع قد ازدادت و يعزى السبب الى ان عملية التمليح قد تؤدي الى خفض طاقة الاماهة للأيونات المستخلصة وهذا بدوره يقود الى استبدال جزيئات الماء بجزيئات الكاشف⁽²⁾. ونتائج هذه الدراسة تتوافق مع دراسات اخرى اقرتها ادبيات الموضوع (86,110,113,115). وتم استخدام ملح كلوريد الأمونيوم لهذا الغرض بسبب ان املاح الامونيوم لا تستخلص من قبل الطور العضوي، كما يمكن انتزاعها او تحطيمها اذا تطلب الأمر ذلك وعليه هي المفضلة كعامل تمليح عندما يراد ذلك⁽¹¹⁶⁾.

جدول(3-9) يوضح تأثير عملية التمليح في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع كل من الكاشفين (2,6-DMPADPI),(4-MPADPI).

شروط الاستخلاص	D	%E
Co(II) with(4-MPADPI) بعدم وجود عامل التمليح	11.330	91.889
Co(II) with (4-MPADPI) بوجود عامل التمليح	8.000	88.888
Co(II) with(2,6-DMPADPI) بعدم وجود عامل التمليح	4.455	81.668
Co(II) with(2,6-DMPADPI) بوجود عامل التمليح	6.500	86.666

(6-2-3) تأثير تقنية الدفعات الصغيرة على قيم نسبة التوزيع

Effect of Batch Extraction on (D) values

لمعرفة تأثير استخدام تقنية الدفعات الصغيرة في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حدة عوضا عن استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي اجري الاستخلاص على ثلاث مراحل بعد تقسيم الطور العضوي الى ثلاث حجوم متساوية لكل عملية استخلاص تمت بجزء من هذا الطور العضوي وقد حسبت قيمة نسبة التوزيع بعد نهاية عملية الاستخلاص بالجزء الثالث . والجدول (3-10) يوضح نتائج هذه الدراسة.

الجدول (3-10) يوضح تأثير طريقة الدفعات في استخلاص ايون (Co^{2+}) مع كل من (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) .

تقنيات الاستخلاص	D	%E
Co(II) with(4-MPADPI) بتقنية الدفعة الواحدة	11.330	91.889
Co(II)with(4-MPADPI) تقنية الدفعات الصغيرة	14.000	93.333
Co(II) with(2,6-DMPADPI) بتقنية الدفعة الواحدة	4.455	81.668
Co(II) with(2,6-DMPADPI) تقنية الدفعات الصغيرة	5.660	84.984

نلاحظ من خلال النتائج الموضحة في الجدول (3-10) ان قيم نسبة التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (%E) قد ازدادت بشكل طفيف عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) مما يعني امكانية استخدام الاستخلاص بالدفعة الواحدة اختصارا للجهد والزمن.

(7-2-3) تأثير اضافة عوامل الأوكسدة والاختزال على قيم نسبة التوزيع

Effect of oxidizing and reducing agent on the (D) values

تم دراسة تأثير عوامل الأوكسدة والاختزال بإضافة (1mL) من محلول بيروكسيد الهيدروجين بتركيز (35%) كعامل مؤكسد عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) كل على حده ، بعد تثبيت الظروف الفضلى

التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة من زمن رج ودالة حامضية،---الخ . حسبت قيمة (D) لأيون الكوبلت الثنائي مع كل كاشف بعد فصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية وحساب كمية الأيون المتبقي في الطور المائي بالطريقة اللونية⁽¹⁰⁵⁾. وليبيان تأثير العامل المختزل على قيمة (D) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع كلا الكاشفين المستخدمين فقد تم اضافة (1 mL) من محلول (1M) كلوريد القصدير الثنائي المائي الى الطور المائي و بالأسلوب المستخدم في دراسة تأثير العامل المؤكسد نفسه تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (11-3)

الجدول(11-3) يوضح تأثير العوامل المؤكسدة والمختزلة على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI).

الاستخلاص	D	E%
Co(II) with(4-MPADPI) بغيا ب عوامل الأكسدة والاختزال	11.330	91.889
Co(II) with(4-MPADPI) بوجود عامل الأكسدة	4.622	82.212
Co(II) with(4-MPADPI) بوجود عامل الاختزال	6.500	86.666
Co(II) with(2,6-DMPADPI) بغيا ب عوامل الأكسدة والاختزال	4.455	81.668
Co(II)with(2,6-DMPADPI) بوجود عامل الأكسدة	1.600	61.538
Co(II) with(2,6-DMPADPI) بوجود عامل الاختزال	1.850	64.912

تظهر النتائج الموضحة في الجدول (11-3) ان قيم نسب التوزيع وعملية الاستخلاص غير كفوءة بوجود العامل المؤكسد وذلك بسبب تأثيره على الكاشف حيث يعمل على اكسدته ويغير من طبيعة الكاشف المخيلية ومن جانب اخر فان اكسدة الكوبلت الثنائي الى ثلاثي امر متوقع ايضا مما يخل بنظام تكوين المعقدين المستخلصين ويؤثر بالتالي على عملية الاستخلاص وذلك لان (Co³⁺) لا يستخلص بكفاءة من قبل الكاشفين كما يحصل مع (Co²⁺) مما يعني امكانية استخدام العامل المؤكسد كمتغير لفصل ايون الكوبلت الثنائي عن ايون الكوبلت

الثلاثي كما يبين الجدول عدم كفاءة عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة كلا الكاشفين كل على حده بوجود عامل الاختزال . ونتائج هذه الدراسة تتفق مع دراسات اخرى حديثة اقرتها ادبيات هذا الموضوع (100,109)

(8-2-3) تأثير الاستخلاص بطريقة الاغناء (تقنية التركيز الحجمي) على قيم نسبة التوزيع

Effect of enrichment extraction (volume concentration technique) on the(D)values

تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من حجومات تتراوح بين (5-25) مليلتر للطور المائي بواسطة حجم (5mL) من الطور العضوي ويوضح الجدولان (12-3),(13-3) نتائج هذه الدراسة. تبين نتائج الجدولين امكانية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) كل على حدة من حجومات كبيرة من الطور المائي ولكن بنسب توزيع قليلة جدا وبالتالي فان النسبة المئوية للاستخلاص (%E) تكون غير كفوءة ونتائج هذه الدراسة توافق دراسات اخرى (86,100,113)

الجدول (12-3) تأثير طريقة الاغناء في استخلاص ايون (Co²⁺) باستخدام (4-MPADPI)

حجم الطور المائي	حجم الطور العضوي	D	%E
5	5	11.330	91.889
10	5	5.767	74.250
15	5	3.663	54.975
20	5	3.166	44.180
25	5	2.862	36.402

الطور المائي:- (X mL) من محلول ايون (Co²⁺) بتركيز (10.179×10⁻⁴M) عند (pH=8)
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم
 زمن الرج :- (15) دقيقة
 درجة الحرارة :- (25±3) °C

الجدول (13-3) تأثير طريقة الاغناء في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف(2,6 – DMPADPI)

حجم الطور المائي	حجم الطور العضوي	D	%E
5	5	4.455	81.668
10	5	1.307	39.522
15	5	0.818	21.424
20	5	0.500	11.111
25	5	0.333	6.244

الطور المائي:- (X mL) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز $(6.787 \times 10^{-4} M)$ عند $(pH=8)$
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم
 زمن الرج :- (10) دقائق
 درجة الحرارة :- $(25 \pm 3)^\circ C$

(9-2-3) تأثير الأيونات الدخيلة The effect of foreign ions

(1-9-2-3) تأثير اضافة بعض الايونات السالبة على قيم نسبة التوزيع

Effect of Anions on the(D)values

من اجل معرفة تأثير بعض الايونات السالبة كمتداخلات تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص $(200\mu g)$ $(6.787 \times 10^{-4} M)$ و $(300\mu g)$ $(10.179 \times 10^{-4} M)$ من أيون الكوبلت الثنائي من محاليله المائية كل على حده عند دالة حامضية $(pH=8)$ وطبقا للظروف الفضلى التي توصلت اليها الدراسة مع اضافة تراكيز مختلفة من بعض الايونات السالبة لا ملاح البوتاسيوم باستخدام الكاشفين $(4-MPADPI)$ و $(2,6-DMPADPI)$ المذابين في الكلوروفورم كطور عضوي. ونتائج هذه الدراسة يوضحها الجدولان (14-3) و(15-3) .

جدول (14-3) تأثير اضافة الايونات السالبة على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI).

الايونات السالبة	0.2%(W/V)		0.4%(W/V)	
	D	%E	D	%E
----	11.330	91.889	11.330	91.889
SCN ⁻	1.570	61.089	0.739	42.495
CN ⁻	14.000	93.333	14.000	93.333
SO ₄ ⁼	2.214	68.886	1.5000	60.000
Br ⁻	2.000	66.666	1.812	64.438
IO ₃ ⁻	3.500	77.777	2.643	72.550
C ₄ H ₄ O ₆ ⁼	1.925	65.811	1.727	63.329
Cr ₂ O ₇ ⁼	1.900	65.517	1.045	51.100

الطور المائي:- (4mL) من محلول ايون (Co²⁺) بتركيز (10.179×10⁻⁴M) + (1mL) من (XM) من بعض الأيونات السالبة
الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكوروفورم
زمن الرج :- (15) دقيقة
درجة الحرارة :- C (25±3)

جدول(15-3) تأثير اضافة الايونات السالبة على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف(2,6-DMPADPI)

الايونات السالبة	0.1%(W/V)		0.2%(W/V)	
	D	%E	D	%E
----	4.455	81.668	4.455	81.668
SCN ⁻	3.286	76.668	2.750	73.333
CN ⁻	5.666	84.998	7.572	88.334
SO ₄ ⁼	2.333	69.996	2.000	66.666
Br ⁻	1.500	60.000	1.222	54.995
IO ₃ ⁻	1.727	63.332	1.400	58.333
C ₄ H ₄ O ₆ ⁼	3.615	78.331	3.286	76.668
Cr ₂ O ₇ ⁼	2.529	71.663	2.158	68.334

الطور المائي:- (4mL) من محلول ايون (Co²⁺) بتركيز (6.787×10⁻⁴M) + (1mL) من (XM) من بعض الأيونات السالبة
الطور العضوي:- (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكوروفورم
زمن الرج :- (10) دقائق
درجة الحرارة :- C (25±3)

تظهر نتائج الجدولين (3-14)(3-15) الى ان وجود الايونات السالبة له تأثيرا متباينا في عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي اعتمادا على طبيعة الايون السالب المضاف وعموما يمكن تصنيف تأثير الايونات السالبة على النحو التالي.

1- ايونات سالبة لها تأثير كبير على قيم نسبة التوزيع وبالتالي على نسبة (E%) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) وهي ($SO_4^{=}$ ، Br^- ، SCN^- ، $C_4H_4O_6^{=}$ ، $Cr_2O_7^{=}$) بينما تؤثر الايونات السالبة (IO_3^- ، Br^-) تأثير كبير عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) ويعزى سبب ذلك الى تداخل هذه الايونات السالبة في عملية الاستخلاص وبالتالي تسلك كعوامل حجب تعمل على تقليل اتحاد الايون مع الكاشفين .

2- ايونات سالبة لها تأثير قليل على نسبة الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) متمثلة (IO_3^-) بينما تؤثر الأيونات السالب ($SO_4^{=}$ ، $Cr_2O_7^{=}$ ، SCN^- ، $C_4H_4O_6^{=}$) تأثيرا قليلا على نسبة الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (2,6-DMPADPI).

3- ايونات سالبة يعمل تواجدها في الطور المائي الذي يحتوي على ايونات الكوبلت الثنائي على رفع قيمة نسبة التوزيع (D) وبالتالي نسبة (E%) وهي (CN^-) عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) كل على حده ويمكن تفسيره على اساس تقليل طاقة التميء لأيون الكوبلت الثنائي ومن ثم تسهيل عملية تكوين المعقد في الطور العضوي وتفق هذه الدراسة مع دراسات اخرى (100,110,117).

(2-9-2-3) تأثيرا ضافة بعض الايونات الموجبة على قيم نسبة التوزيع

Effect of Cations on the(D)values

تم انتخاب عدد من الايونات الموجبة ضمن دورة ايون الكوبلت الثنائي نفسها وايونات موجبة اخرى محيطة بالأيون وذلك لدراسة تأثيرها في استخلاص الايون قيد الدراسة باستخدام الكاشفين (4-MPADPI) ، (2,6-DMPADPI) كل على حده ،حيث تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص (300µg/5mL) ($10.179 \times 10^{-4}M$) من ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) واستخلاص (200µg/5mL) ($6.787 \times 10^{-4}M$) مع الكاشف (2,6-DMPADPI) من محاليله المائية عند دالة حامضية (pH=8). ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدولين (3-16)و(3-17).

الجدول (3-16) تأثير اضافة بعض الايونات الموجبة على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) .

الايونات الموجبة	D	%E
-----	11.330	91.889
Fe ³⁺	1.045	51.100
Pb ²⁺	1.432	58.881
Cr ⁺³	1.250	55.555
Ag ¹⁺	0.800	44.444
Cu ²⁺	0.914	47.753
Cd ²⁺	2.000	66.666
Ni ²⁺	1.142	53.314

الطور المائي:- (4mL) من محلول ايون (Co²⁺) بتركيز (10.179×10⁻⁴M)+(1mL) لـ (300µg) من الايونات الموجبة الدخيلة كل على حده
الطور العضوي:- (5ml) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم
زمن الرج :- (15) دقيقة
درجة الحرارة :- C° (25±3)

الجدول(3-17) تأثير اضافة بعض الايونات الموجبة على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) .

الايونات الموجبة	D	%E
-----	4.455	81.668
Fe ³⁺	1.608	61.656
Pb ²⁺	1.857	64.998
Cr ⁺³	2.158	68.334
Ag ¹⁺	1.500	60.000
Cu ²⁺	1.400	58.333
Cd ²⁺	2.333	69.996
Ni ²⁺	2.000	66.666

الطور المائي:- (4mL) من محلول ايون (Co²⁺) بتركيز (6.787×10⁻⁴M)+(1mL) لـ (200µg) من الأيونات الموجبة الدخيلة كل على حده
الطور العضوي:- (5ml) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم
زمن الرج :- (10) دقائق
درجة الحرارة :- C° (25±3)

نلاحظ من الجدولين (16-3),(17-3) ان استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بوجود عدد من الايونات الموجبة ادت الى نتائج متباينة ،اذ ان وجود الايونات الموجبة يعمل على خفض قيمة نسب التوزيع (D) عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (4-MPADPI) وبالتالي خفض النسبة المئوية للاستخلاص (%E) الى اكثر من (25%) في الوقت الذي تنخفض النسبة المئوية للاستخلاص (%E) الى اكثر من (15%) عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (2,6-DMPADPI) وقد يعزى سبب ذلك الى تنافس الايونات الموجبة مع ايون الكوبلت الثنائي على التناسق مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) المستخدمة لتكوين المعقدين .

(10-2-3) تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص وحساب بعض الدوال الثرموديناميكية

Effect of temperature on the Extraction and calculation of some

Parameters Thermodynamic.

حسبت قيم نسب التوزيع كدالة لدرجة الحرارة عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) المذابين بالكلوروفورم كل على حدة وفي درجات حرارية مختلفة $^{\circ}\text{C}$ (25-45) وبتثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة . والنتائج موضحة بالجدولين (18-3),(19-3) .

الجدول (18-3) يوضح قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI) عند درجات حرارية مختلفة.

T (K)	$1/T \times 10^{-3}$	D
298	3.355	11.330
303	3.300	9.845
308	3.246	7.738
313	3.194	6.142
318	3.144	5.429

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون Co^{2+} بتركيز $(10.179 \times 10^{-4} \text{ M})$ عند (pH=8)
الطور العضوي:- (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم
زمن الرج :- (15) دقيقة
درجة الحرارة :- $^{\circ}\text{C}$ (X)

الجدول (3-19) يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI) عند درجات حرارية مختلفة.

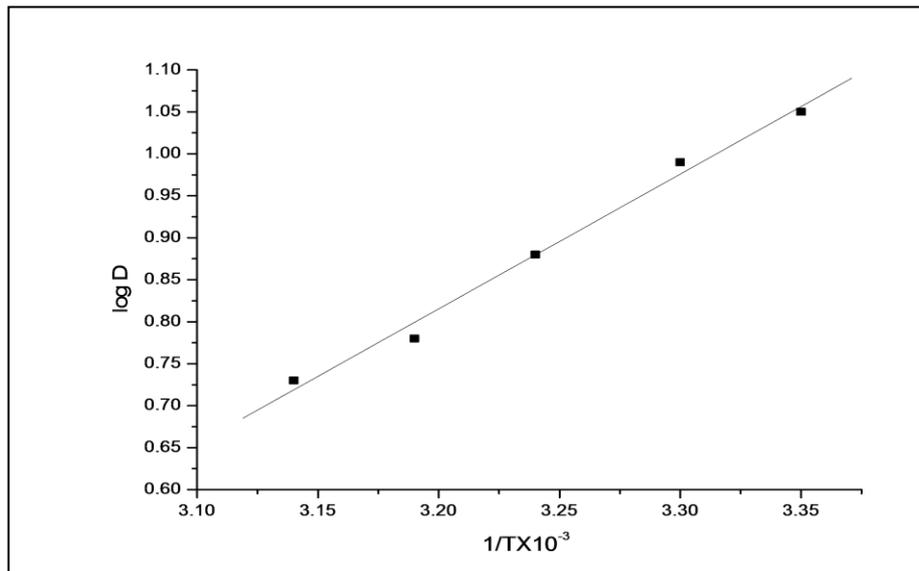
T (K)	$1/T \times 10^{-3}$	D
298	3.355	4.455
303	3.300	3.286
308	3.246	2.333
313	3.194	1.857
318	3.144	1.400

الطور المائي:- (5mL) من محلول ايون (Co^{2+}) بتركيز $(6.787 \times 10^{-4} M)$ عند (pH=8)
 الطور العضوي:- (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم
 زمن الرج :- (10) دقائق
 درجة الحرارة :- $(X)^\circ C$

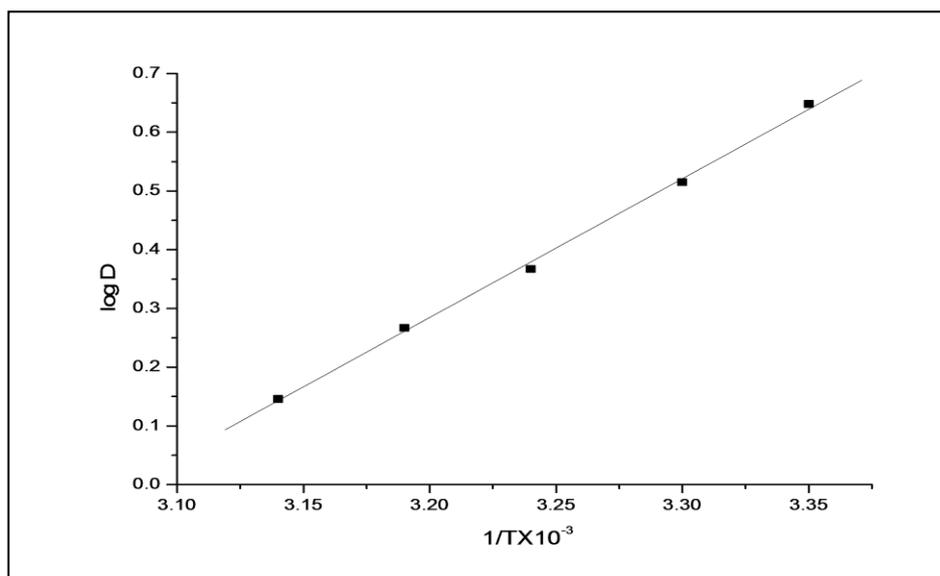
باستخدام معادلة فان-هوف (Vant-Hoff Equation) التالية⁽¹¹⁸⁾.

$$2.303 \log K_{ex} = \frac{-\Delta H}{RT} + C \quad (2-3)$$

ومن رسم العلاقة بين $(\log D)$ مقابل $(1/T)$ تم الحصول على الشكلين (6-3), (7-3).



الشكل (6-3) يوضح تأثير درجة الحرارة في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (4-MPADPI).



الشكل (7-3) يوضح تأثير درجة الحرارة في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة (2,6-DMPADPI).

كما حسبت قيم (ΔG_{ex}) و (ΔS_{ex}) باستخدام معادلات (Gibbs) الموضحة ادناه⁽¹¹⁸⁾.

$$\Delta G_{ex} = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (3-3)$$

$$\Delta G_{ex} = -RT \ln K_{ex} \dots\dots\dots (4-3)$$

جدول (20-3) يوضح قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (4-MPADPI).

T (K)	$\Delta H(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta G(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta S(K_J.Mol^{-1}K^{-1})$
298	-30.767	-5.995	-0.08312
303	-30.767	-5.743	-0.08258
308	-30.767	-5.223	-0.08293
313	-30.767	-4.710	-0.08324
318	-30.767	-4.468	-0.08270

جدول (21-3) يوضح قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (2,6-DMPADPI).

T (K)	$\Delta H(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta G(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta S(K_J.Mol^{-1}K^{-1})$
298	-45.244	-3.691	-0.13942
303	-45.244	-2.972	-0.13950
308	-45.244	-2.150	-0.13990
313	-45.244	-1.600	-0.13942
318	-45.244	-0.888	-0.13949

تبين النائج الموضحة في الجدولين (20-3),(21-3) والشكلين (6-3),(7-3) ان قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) تقل مع زيادة درجة الحرارة ، كما ويبين الجدولان (20-3),(21-3) ان الاشارة السالبة لقيم الانتالبي يدل على ان التفاعل بين ايون الكوبلت الثنائي والكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) هو تفاعل باعث للحرارة (Exothermic) وهذا يعني انخفاض في تكوين المعقد المستخلص مع ارتفاع درجة الحرارة. وان القيم السالبة للطاقة الحرة تشير الى تلقائية الانتقال من الطور المائي الى الطور العضوي وهو محبذ ترموديناميكيا اما اقتراب قيم الانتروبي من الصفر ومن بعضها البعض يشير الى تلقائية التفاعل واستقراره المعقدتين المستخلصين وهذه النائج تتفق مع عدد من الدراسات السابقة (80,93,98).

(11-2-3) تأثير توليف الكاشفين على قيم نسبة التوزيع

Effect of Synergism on the(D)values

لغرض دراسة تأثير توليف الكاشفين في نسبة التوزيع لأيون الكوبلت الثنائي. حسبت نسبة التوزيع لاستخلاص (300µg) (10.179×10^{-4}) ايون (Co^{2+}) من محاليله المائية طبقا للظروف الفضلى التي توصلت اليها الدراسة وبدوال حامضية مختلفة (pH=5-8) بواسطة مزج (توليف) كل من الكاشفين (4-MPADPI), (2,6-DMPADPI) بتركيز متساوية مقدارها (0.006M) و نائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (22-3).

الجدول (22-3) تأثير توليف الكاشفين (4-MPADPI),(2,6-DMPADPI) في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي.

pH	D	E%
5	5.429	84.445
6	6.317	85.988
7	8.677	89.666
8	15.987	94.113

نتائج هذه الدراسة اوضحت ان قيمة نسبة التوزيع (D) وبالتالي النسبة المئوية للاستخلاص (%E) تزداد عند مزج الكاشفين (توليفهما) وبنسب متساوية لكل منهما. أن زيادة قيمة نسبة التوزيع (D) ونسبة الاستخلاص (%E) عند التوليف يعود الى منافسة الكاشفين الممتزجين للتناقص مع ايون الكوبلت الثنائي الذي يراد استخلاصه من محاليله المائية. ونتائج هذه الدراسة تتفق مع العديد من الدراسات الحديثة⁽⁸⁵⁾. المتضمنة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بتوليف بين كواشف الاوكسيمات والكواشف المانحة (TBA وTOA) وفي دراسة اخرى⁽⁸⁷⁾ والمتضمنة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بتوليف الكاشفين (HA) و(TBA).

(3-3) تعيين تكافؤية المعقد المستخلصين

Stoichiometry of the Extracted Complex

لغرض تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقدات المستخلصة في الطور العضوي فقد اتبعت الطرائق الآتية :-

(1-3-3) طريقة جوب (للتغيرات المستمرة) Job's Method

اعتمدت طريقة جوب للتغيرات المستمرة لغرض تعيين الصيغة الوضعية للمستخلص وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل بتراكيز متساوية ($6.787 \times 10^{-4} M$) من ايون الكوبلت الثنائي والكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) كل على حدة بحيث يكون الحجم النهائي مساويا الى (10mL) وبتثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة وبعد اجراء عملية الاستخلاص تم فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية وقيس الامتصاص للطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد المستخلص) للكاشفين عند طول موجي الاعظم ($\lambda_{max}=521nm$) و ($\lambda_{max}=439nm$) على التوالي. يوضح الجدولان (23-3) و (24-3) والشكلان (8-3) و(9-3) نتائج هذه الطريقة.

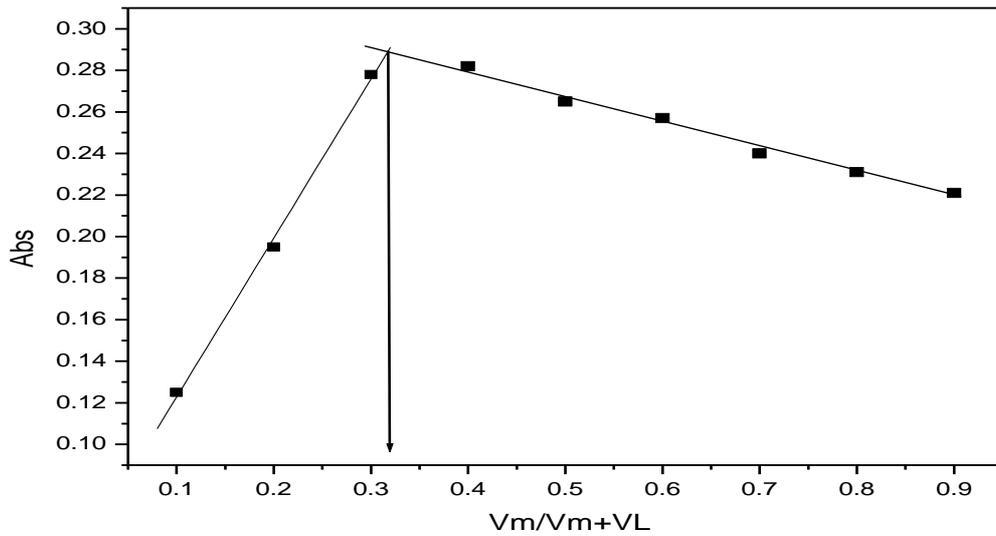
الجدول (23-3) نتائج طريقة جوب (التغيرات المستمرة) لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم

V_m/V_m+V_L	Abs.
0.9	0.125
0.8	0.195
0.7	0.278
0.6	0.282
0.5	0.265
0.4	0.257
0.3	0.240
0.2	0.231
0.1	0.221

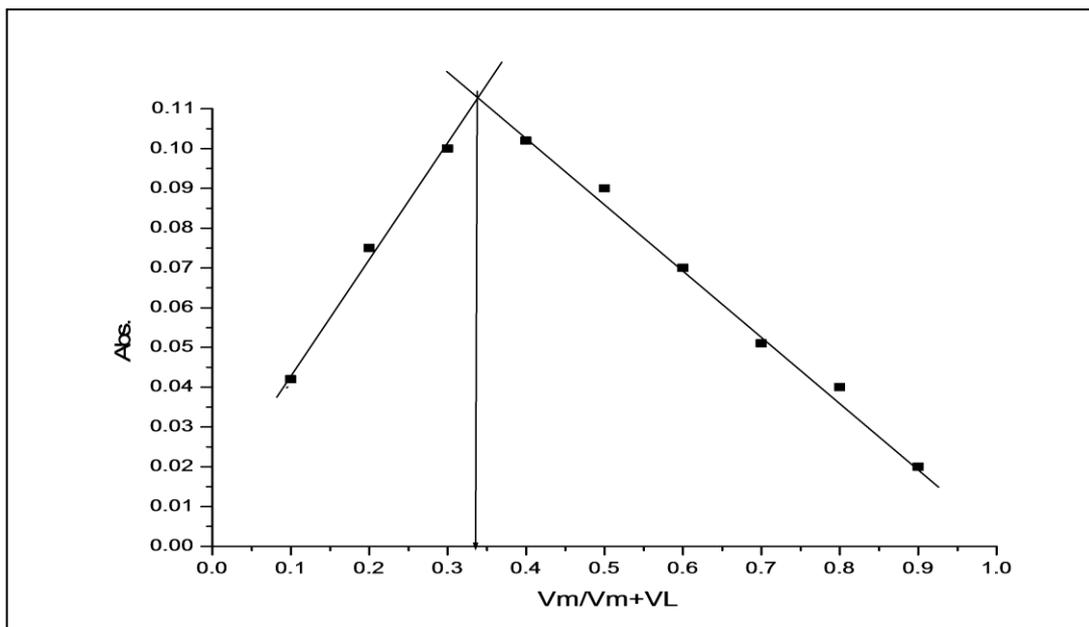
الجدول (24-3) يوضح نتائج طريقة جوب (التغيرات المستمرة) لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم

V_m/V_m+V_L	Abs.
0.9	0.042
0.8	0.075
0.7	0.100
0.6	0.102
0.5	0.090
0.4	0.070
0.3	0.051
0.2	0.040
0.1	0.020

وعند رسم (Abs.) مقابل (V_m/V_m+V_L) ، اذ ان (V_m) تشير الى حجم الايون الفلزي و (V_L) تشير الى حجم الكاشف العضوي وعليه سوف نحصل على الشكلين (3-8) و (3-9).



الشكل (8-3) يوضح طريقة جوب للتغيرات المستمرة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (4-MPADPI).

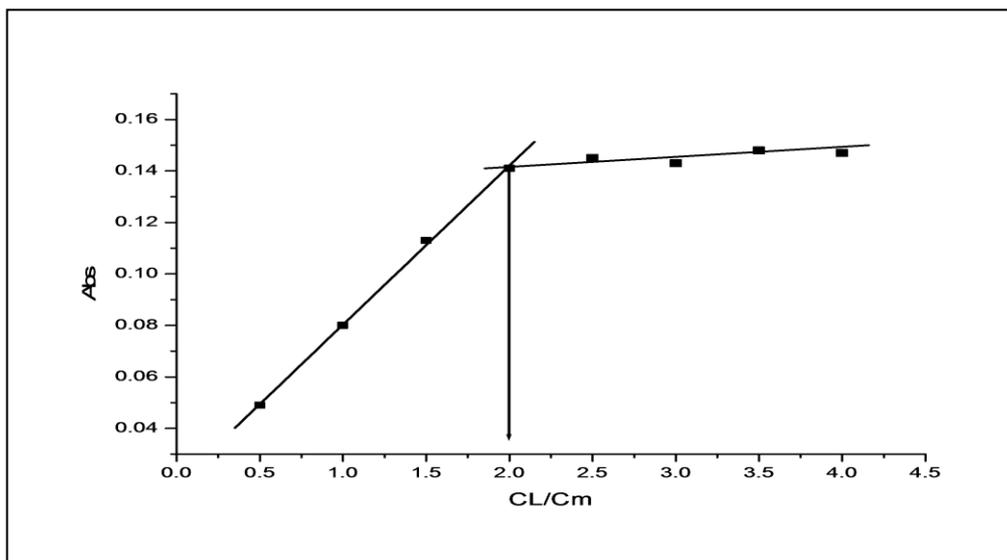


الشكل (9-3) يوضح طريقة جوب للتغيرات المستمرة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (2,6-DMPADPI).

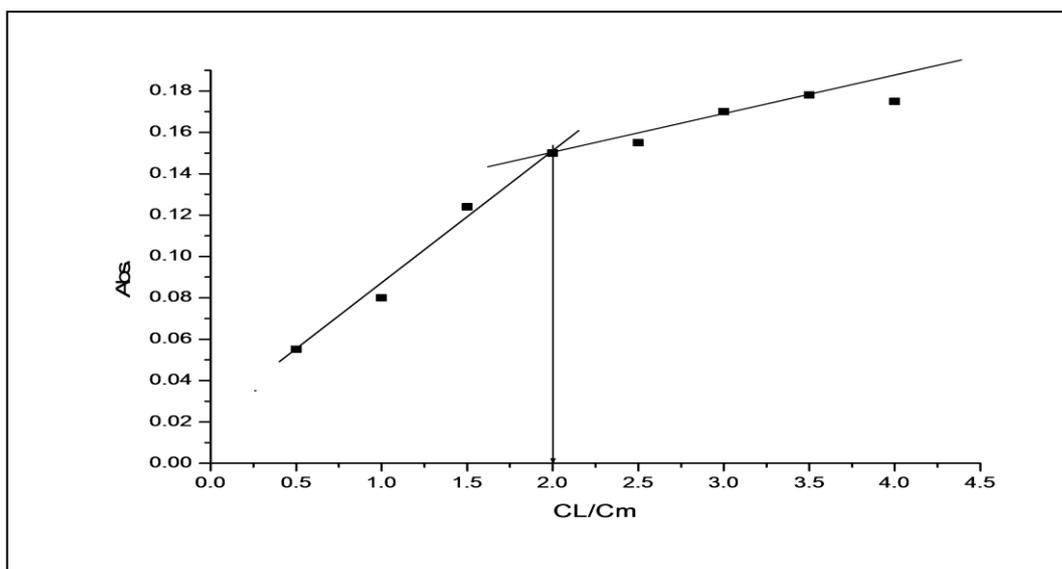
من خلال النتائج الموضحة في الجدولين (23-3) و(24-3) والشكلين (8-3) و(9-3) تظهر ان الارتباط في المعقدين المستخلصين بين الايون والكاشف تكون بنسبة (M:L) (1:2) اي مول واحد من الفلز الى مولين من الكاشف المستخدم (ML₂).

(2-3-3) طريقة النسب المولية Mole Ratio Method

حسبت قيم نسب التوزيع لاستخلاص تركيز ثابت من ايون الكوبلت الثنائي (3.39×10⁻⁴M) وبتراكيز متزايدة ومتناسبة من الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) تراوحت ما بين (1.696×10⁻⁴M-13.572×10⁻⁴M) وعند الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في الدراسة والنتائج موضحة في الشكلين (10-3) و(11-3).



الشكل (10-3) يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم.



الشكل(11-3) يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI).

ان نتائج طريقة النسب المولية الموضحة في الشكلين (10-3) و (11-3). تعزز ما جاء في طريقة جوب للتغيرات المستمرة حيث اوضحت ان الارتباط في المعقدين المستخلصين يكون بنسبة (1:2) (M:L) اي مول واحد من (Co²⁺) الى مولين من الكاشف وهذا يعني ان الصيغة الوضعية المحتملة للمعقدين المستخلصين هي (ML₂).

(4-3) حساب استقراريه المعقدين المستخلصين في الطور العضوي.

حسبت قيم ثابت الاستقرارية (Stability Constant) للمعقدين المستخلصين في الطور العضوي. للمعقد المتكون (ML_n) الذي درجة تفككه α الاتزان التالي:



$$\alpha c \quad 2\alpha c \quad (1-\alpha)c$$

$$K = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L]^2} \quad \text{--- (6-3)}$$

$$K = \frac{C(1-\alpha)}{\alpha C(2\alpha C)^2} \quad \text{--- (7-3)}$$

اذ ان:

$$[M] = \text{تركيز الايون الفلزي}$$

$$[L] = \text{تركيز الكاشف}$$

ان قيمة (α) يتم الحصول عليها من الرسم الخاص بطريقة النسب المولية وبحسب المعادلة الاتية.

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \text{--- (8-3)}$$

حيث (α) درجة التفكك و A_m اعظم امتصاص و A_s الامتصاص عند نقطة التكافؤ .

الجدول (25-3): يظهر قيمة درجة التفكك وقيمة ثابت الاستقرارية للمعقدين المستخلصين

Complex	A _m	A _s	α	K sta.
Co(C ₂₂ H ₁₈ N ₄) ₂	0.148	0.141	0.047	5.013×10 ⁹
Co(C ₂₃ H ₂₀ N ₄) ₂	0.178	0.150	0.157	1.183×10 ⁸

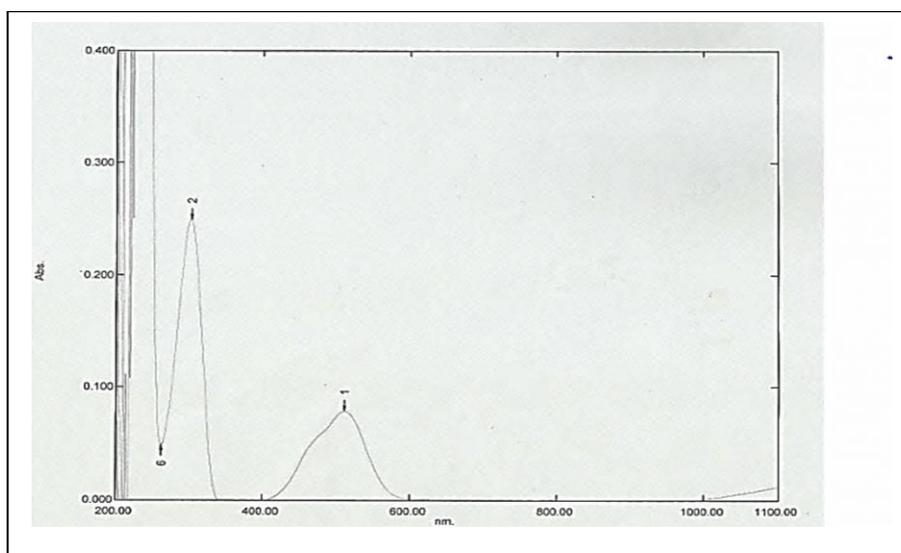
يتبين من النتائج الموضحة في الجدول (3-25) ان المعقد $\text{Co}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4)_2$ اكثر استقرارا من المعقد $\text{Co}(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2$ والسبب في ذلك قد يعود الى الإعاقة الفراغية التي تسببها مجموعة المثل القريية من مجموعة الأزو عند ارتباط Co^{2+} مع الكاشف (2,6-DMPADPI) لتكوين المعقد⁽¹¹⁹⁾ $\text{Co}(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2$.

(5-3) الدراسات الطيفية Spectro photo metric Studied

(1-5-3) اطياف الاشعة المرئية -فوق بنفسجية UV-Vis-Spectra

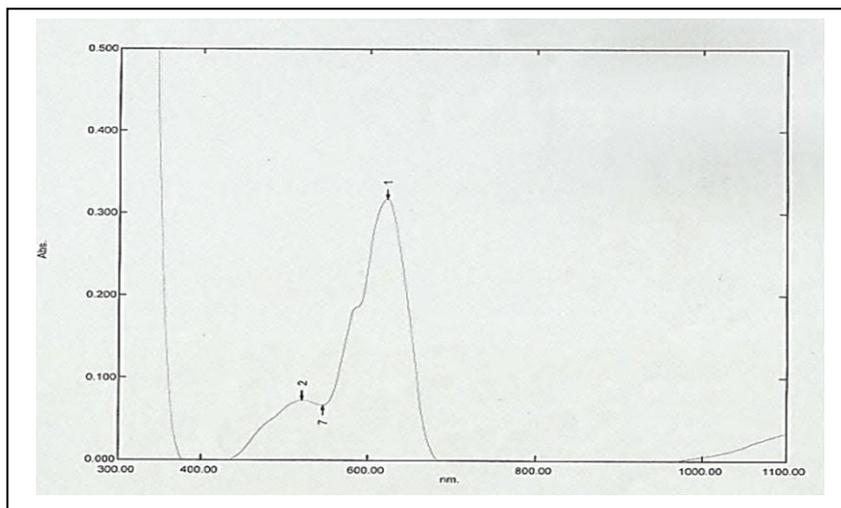
تهدف دراسة الاطياف في هذه المنطقة اما للتحقق من نقاوة الكواشف او للتحقق من حصول تفاعلات وتكوين المعقدات في الاطوار وكما مبين ادناه.

1- طيف الامتصاص للمحلول المائي لأيون الكوبلت الثنائي كما موضح في الشكل (3-12) ويبين طيف امتصاص الايون ظهور قمة امتصاص عند الطول الموجي ($\lambda_{\text{max}}=521\text{nm}$) .



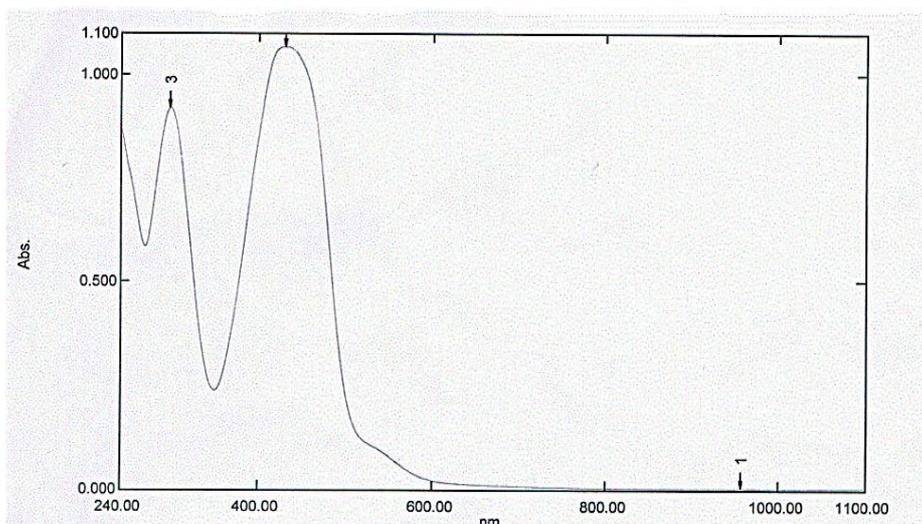
الشكل (3-12) يوضح طيف امتصاص الاشعة المرئية-فوق البنفسجية للمحلول المائي لأيون الكوبلت الثنائي.

2- طيف الامتصاص لمعقد ثايوسيانات الأمونيوم مع ايون الكوبلت الثنائي والموضح في الشكل الطيفي(3-13) ويوضح الشكل ظهور قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ($\lambda_{\text{max}}=620\text{nm}$) و يأتي هذا مطابقا لما جاء في الادبيات⁽¹⁰⁵⁾.



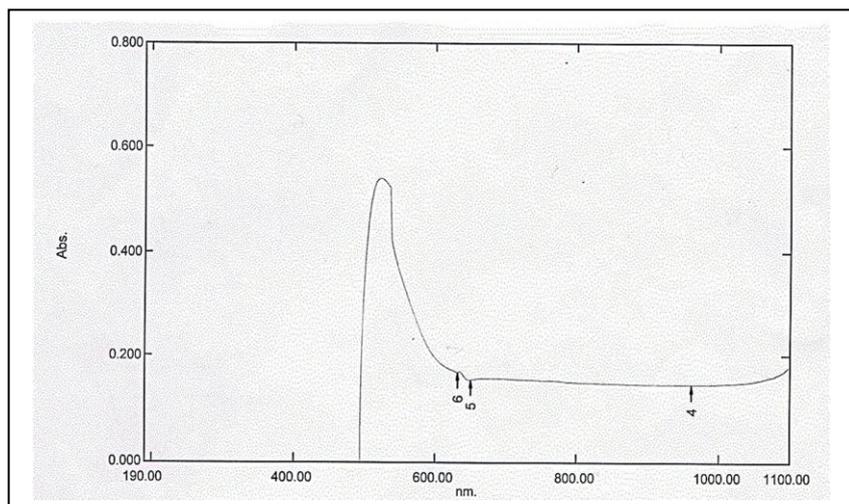
الشكل(3-13) يوضح طيف الاشعة المرئية- ما فوق البنفسجية لمعقد ايون الكوبلت الثنائي مع ثايوسيانات الامونيوم.

3- طيف الامتصاص (0.2%) من محلول الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم الموضح في الشكل الطيفي (3-14). يتضح من طيف امتصاص الكاشف الى ان اعلى قيمة امتصاص عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=429nm$).



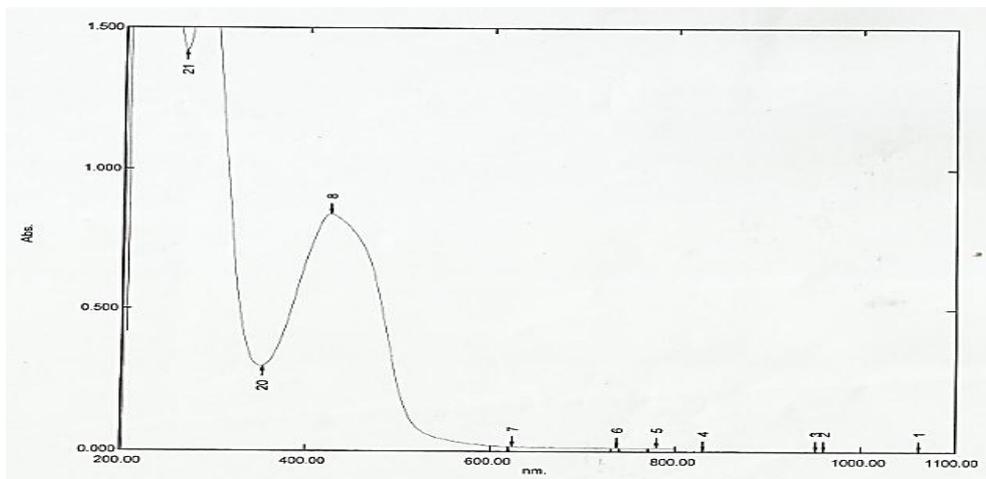
الشكل(3-14) يوضح طيف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية للكاشف(4-MPADPI).

4- طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على معقد ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم والمبين في الشكل (3-15) ويظهر قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=521nm$) فقد اختيرت لقياس امتصاصية المعقد في الطور العضوي وعند مقارنتها مع طيف امتصاص الكاشف نلاحظ ازاحة نحو طول موجي اعلى (ازاحة حمراء).



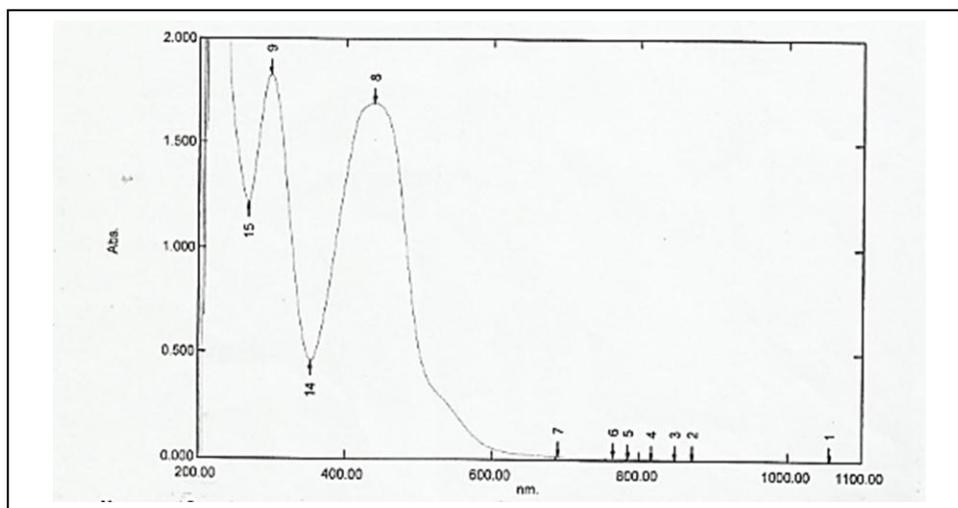
الشكل (3-15) يوضح طيف الامتصاص الاشعة المرئية-فوق بنفسجية لمعدد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI).

5- طيف الامتصاص ل(0.1%) من محلول الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم موضح في الشكل (3-16). يتضح من طيف امتصاص الكاشف ان اعلى قيمة امتصاص هي عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=424nm$).



الشكل (3-16) يوضح طيف الامتصاص الاشعة المرئية- فوق البنفسجية للكاشف (2,6-DMPADPI).

6- طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على معدد ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) المذاب بالكلوروفورم والمبين في الشكل (3-17) ويظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=439nm$) فقد تم اختيارها لقياس امتصاصية المعدد في الطور العضوي وعند مقارنتها مع طيف امتصاص الكاشف نلاحظ حصول ازاحة نحو طول موجي اعلى (ازاحة حمراء).



الشكل (3-17) يوضح طيف الاشعة المرئية -فوق البنفسجية لمعقد ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI).

(2-5-3) اطياف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR spectra).

تعد هذه التقنية من الطرق الشائعة في تشخيص ودراسة تركيب الكواشف ومعقداتها ففي تناسق الكاشف مع الايون الفلزي المركزي ،يحدث تغير في التركيب الالكتروني والمستوى الطاقى في الكواشف وهذه التغيرات تؤثر في الترددات الاهتزازية للكواشف ومن ثم اطيافها . لقد تم دراسة كواشف الأزو غير متجانسة الحلقة ومعقداتها المحضرة بوساطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء وعلى شكل اقراص بروميد البوتاسيوم(KBr)وضمن المدى $400-4000\text{cm}^{-1}$. وكانت النتائج كما يأتي:

اولا: طيف الاشعة تحت الحمراء للمادة الاولية ثنائي فنيل اميدازول.

- 1- اظهر طيف المادة الاولية (4,5-diphenyl imidazole) والموضح في الشكل الطيفي (3-18) حزمة حادة عند 3450cm^{-1} تعود الى اهتزاز مط الاصرة $\nu(\text{N-H})$ لمجموعة الأمينو لحلقة الاميدازول.
- 2- حزمة امتصاص حادة وقوية عند 1600.97cm^{-1} تعود الى اهتزاز مط الاصرة $\nu(\text{C=N})$ لحلقة الاميدازول.

ثانياً: طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (4-MPADPI) ومعقده مع أيون (Co^{2+})

1- اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (4-MPADPI) والمبين في الشكل الطيفي

(19-3) حزمة ضعيفة الشدة عند (3419.90cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة

$\nu(\text{N-H})$ لمجموعة الأمينو لحلقة الاميدازول.

2- حزمة امتصاص ضعيفة الشدة عند (1552cm^{-1}) تعود الى اهتزازات المط للأصرة

(C=N) .

3- حزمة امتصاص حادة الشدة عند (1462.09cm^{-1}) تعود الى اهتزاز مط الاصرة (N=N)

لمجموعة الأزور الجسرية.

4- اظهر طيف الكاشف (4-MPADPI) حزمة امتصاص قوية الشدة عند التردد

(1199.76cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C-N)

بينما اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI)

والمبين في الشكل (3-20) حزم الامتصاص التالية:

1- بقاء حزمة الامتصاص عند نفس التردد (3419.90cm^{-1}) والعائدة الى التردد الامتطاطي

للأصرة (N-H) لطيف المعقد .

2- لوحظ حصول انزياح نحو تردد اعلى لمط الاصرة (C=N) وظهورها عند التردد

(1577cm^{-1}) مما يدل على تناسق الايون الفلزي مع الكاشف.

3- الانزياح نحو تردد اوطاً لمط الاصرة (N=N) وظهورها عند التردد (1458.23cm^{-1}) عند

تكوين المعقد.

4- ظهور حزمة ضعيفة الشدة عند التردد (1315cm^{-1}) تعود الى اهتزازات مط المجموعة

(NO_3) .

5- حصول انزياح نحو تردد اوطاً لمط الاصرة (C-N) وظهورها عند التردد (1192.09cm^{-1})

في المعقد.

6- ظهور حزمة حادة عند التردد (538.61cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (M-O)

7- ظهور حزمة حادة ضعيفة الشدة عند التردد (462093cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (M-N).

ثالثا: طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (2,6-DMPADPI) ومعقده مع ايون (Co^{2+}).

1- اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (2,6-DMPADPI) والمبين في الشكل الطيفي (3-21) حزمة ضعيفة الشدة عند (3423.76cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{N-H})$ لمجموعة الأمينو حلقة الاميدازول.

2- حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند (1504.53cm^{-1}) تعود الى اهتزازات المط للأصرة (C=N).

3- حزمة امتصاص حادة الشدة عند (1450.52cm^{-1}) تعود الى اهتزاز مط الاصرة (N=N) لمجموعة الأزور الجسرية.

4- اظهر طيف الكاشف (2,6-DMPADPI) حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد (1226.77cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C-N).

بينما اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت الثنائي مع الكاشف(2,6-DMPADPI) والمبين في الشكل (3-22) حزم الامتصاص التالية:

1- بقاء حزمة الامتصاص عند نفس التردد (3423.76cm^{-1}) والعائدة الى التردد الامتطاطي للأصرة (N-H) لطيف المعقد .

2- لوحظ حصول انزياح نحو تردد اعلى لمط الاصرة (C=N) وظهورها عند التردد (1508.38cm^{-1}) مما يدل على تناسق الايون الفلزي مع الكاشف.

3- الانزياح نحو تردد اعلى لمط الاصرة (N=N) وظهورها عند التردد (1462.09cm^{-1}) ويعزى هذا الى اقحام احدى ذرتي مجموعة الأزو في عملية التناسق من خلال المزدوج الالكتروني غير الاصري لذرة النيتروجين عند تكوين المعقد.

4- ظهور حزمة ضعيفة الشدة عند التردد (1320cm^{-1}) تعود الى اهتزازات مط المجموعة (NO_3).

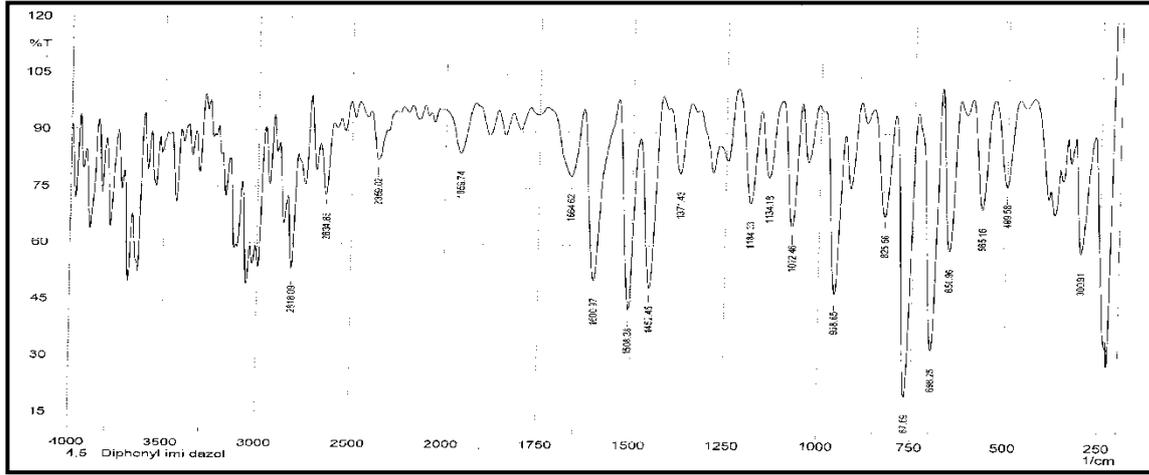
5- حصول انزياح نحو تردد اعلى لمط الاصرة (C-N) وظهورها عند التردد (1228.70cm^{-1}) في المعقد.

6-ظهور حزمة حادة عند التردد (530.44cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (M-O)

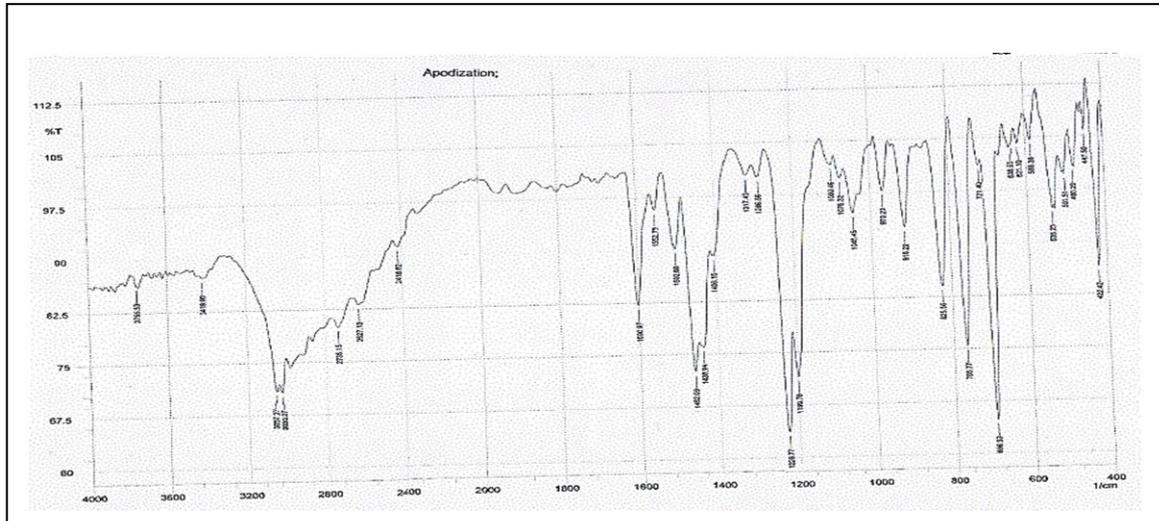
7-ظهور حزمة حادة ضعيفة الشدة عند التردد (462.09cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة (M-N).

جدول (3-26): يظهر قيم ترددات الأشعة تحت الحمراء بوحدات (Cm^{-1}) لكل من المادة الاولية (4,5-diphenylimidazole)، (4-MPADPI)، (2,6-DMPADPI) والمعقدين المستخلصين والاشكال الطيفية .

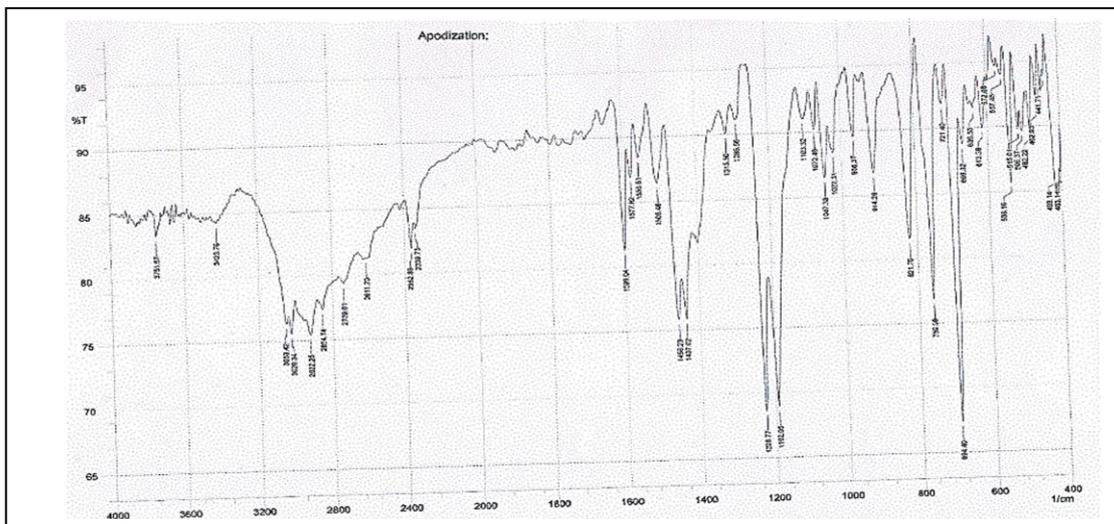
المركبات	اهتزازات مط $\nu\text{N-H}$	اهتزازات مط $\text{C=N } \nu$	اهتزازات مط $\nu\text{N=N}$	اهتزازات مط $\nu\text{C-N}$	اهتزازات مط $\nu\text{M-O}$	اهتزازات مط $\nu\text{M-N}$
المادة الأولية	3450cm^{-1}	1600.97cm^{-1}	-----	-----	----	-----
الكاشف (4-MPADPI)	3419.90cm^{-1}	1552.75cm^{-1}	1462.09cm^{-1}	1199.76cm^{-1}	-----	-----
المعقد المستخلص	3419.90cm^{-1}	1577.82cm^{-1}	1458.23cm^{-1}	1192.76cm^{-1}	538.16cm^{-1}	462.93cm^{-1}
الكاشف (2,6-DMPADPI)	3423.76cm^{-1}	1504.53cm^{-1}	1450.52cm^{-1}	1226.77cm^{-1}	---	-----
المعقد المستخلص	3423.76cm^{-1}	1508.38cm^{-1}	1462.09cm^{-1}	1228.70cm^{-1}	530.44cm^{-1}	460.35cm^{-1}



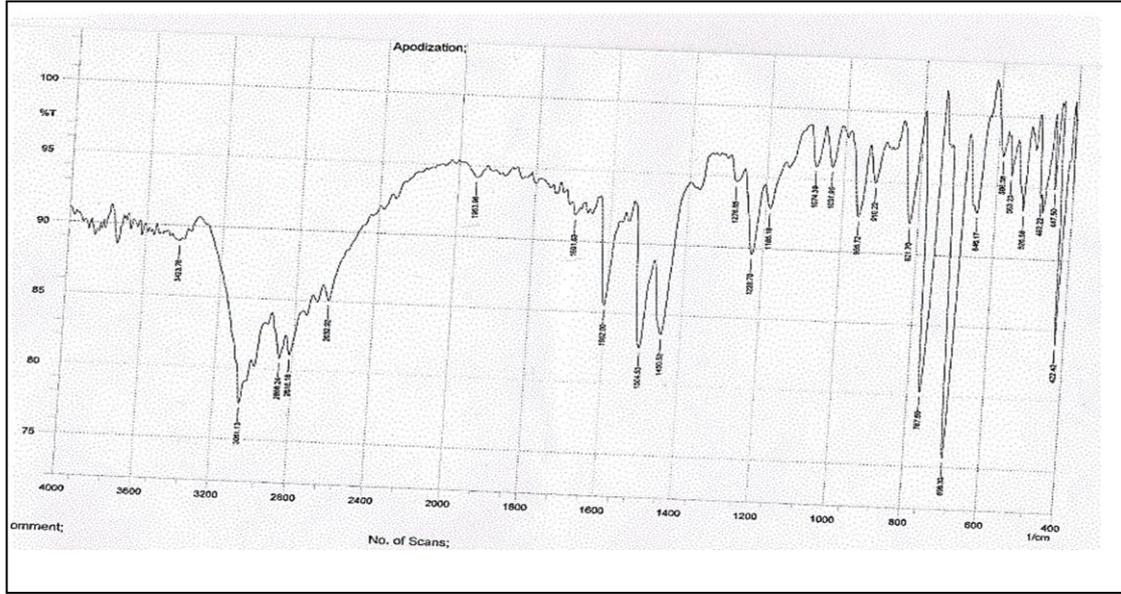
الشكل (18-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الأولية (4,5-diphenyl imidazole)



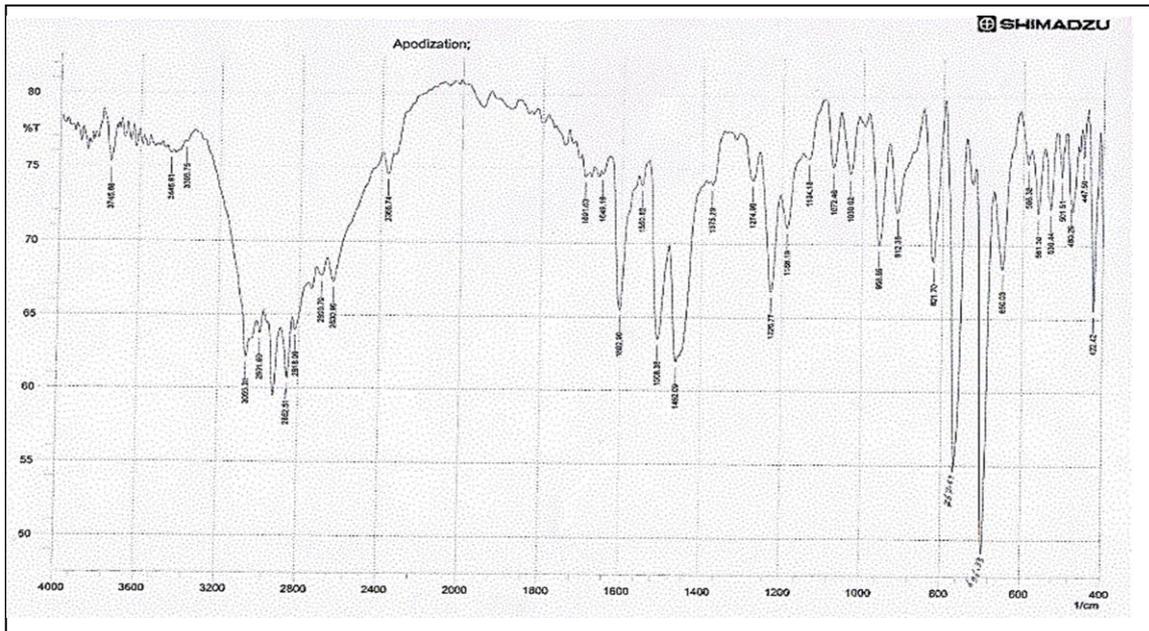
الشكل (19-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (4-MPADPI)



الشكل (20-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمعد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI)



الشكل (21-3) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (2,6-DMPADPI)



الشكل (22-3) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء لمعدد الكوبلت الثاني مع الكاشف (2,6-DMPADPI)

3-5-3 التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N) Elemental analysis

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الكاشفين المحضرين الجديدين وقد ادرجت هذه النتائج في الجدول (27-3) وعند مقارنة القيم المتحصلة عمليا مع تلك المحسوبة نظريا لوحظ تقارب كبير بينهما مما يؤكد صحة الصيغ الكيميائية المقترحة لهذه الكواشف. وتمثل القيم بين الاقواس في الجدول القيم المحسوبة نظريا.

الجدول (27-3) يوضح القيم المتحصلة عمليا للتحليل الكمي الدقيق للعناصر والقيم المحسوبة نظريا للكاشفين.

Ligand	C%	H%	N%
(4-MPADPI)	(78.106)	(5.323)	(16.564)
	77.995	5.792	16.676
(2,6-DMPADPI)	(78.413)	(5.683)	(15.902)
	79.423	5.590	15.359

(6-3) تقدير النسبة المئوية لعنصر الكوبلت في المعقدين المحضرين باستخدام

طيف الامتصاص الذري.

تم تقدير النسبة المئوية لعنصر الكوبلت في المعقدين المحضرين مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) وقد جاءت النتائج العملية مقاربة للحسابات النظرية وكما موضح في الجدول (28-3).

جدول (28-3) النسبة المئوية لعنصر الكوبلت في المعقدين المحضرين باستخدام

طيف الامتصاص الذري.

No.	Complex	نظريا %	عمليا %
1	$\text{Co}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4)_2$	8.014	7.853
2	$\text{Co}(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2$	7.720	7.292

(7-3) تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعقدين المحضرين.

Determination of some physical properties of the complex

(1-7-3) تعيين درجة الانصهار (Melting Point).

تم تعيين درجة انصهار الكاشفين ودرجة انصهار المعقدين الصلبين وكانت النتائج كما مبين في الجدول (29-3).

الجدول (29-3) يوضح درجة الانصهار للكاشفين والمعقدين المحضرين.

المادة	درجة الانصهار
$C_{22}H_{18}N_4$	215-217 °C
$Co(C_{22}H_{18}N_4)_2$	225-227 °C
$C_{23}H_{20}N_4$	168-170 °C
$Co(C_{23}H_{20}N_4)_2$	190-192 °C

يتضح من النتائج الموضحة في الجدول ان درجات الانصهار قد تغيرت وازدادت وهذا يدل على تكون مركبات جديدة دلالة على تكون معقدات لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين كل على حده.

(2-7-3) قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

(Molar Electric Conductivity)

تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدين الصلبين بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) والمذابين بالإيثانول وبدرجة حرارة المختبر . والنتائج موضحة في الجدول (30-3).
الجدول (30-3) يوضح قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدين المحضرين

المادة	التوصيلية الكهربائية المولارية ($Ohm^{-1}.cm^2.mol^{-1}$)
$Co(C_{22}H_{18}N_4)_2$	6.2
$Co(C_{23}H_{20}N_4)_2$	6.8

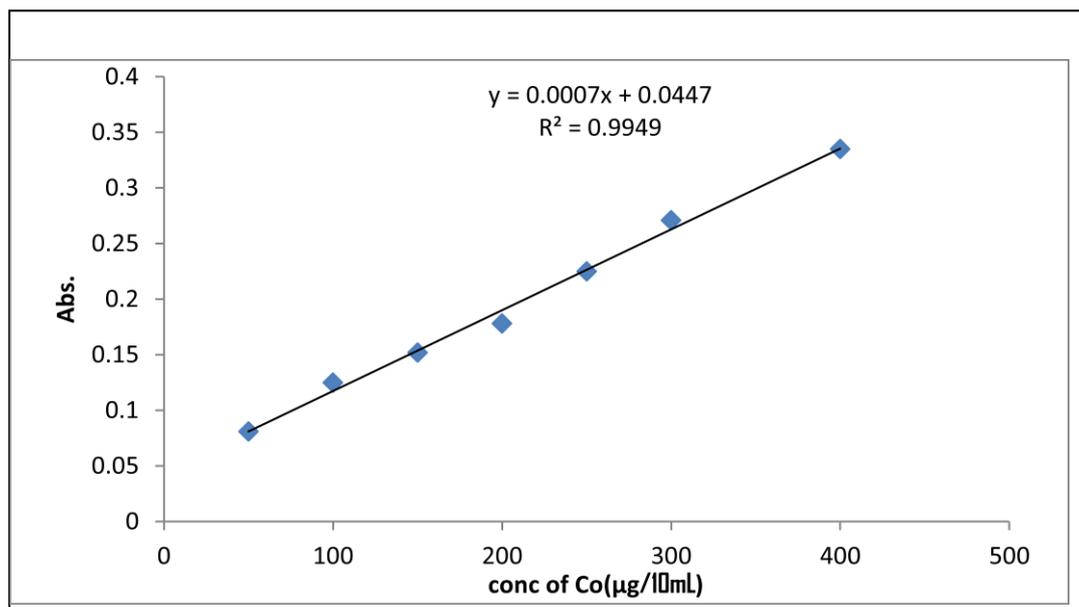
ويتضح من النتائج في الجدول انعدام الصفة الايونية اي ان المعقدين غير مشحونين⁽¹²⁰⁾.

(8-3) دراس تطوير طريقة لتعين تركيز ايون (Co^{2+}) في الطور العضوي

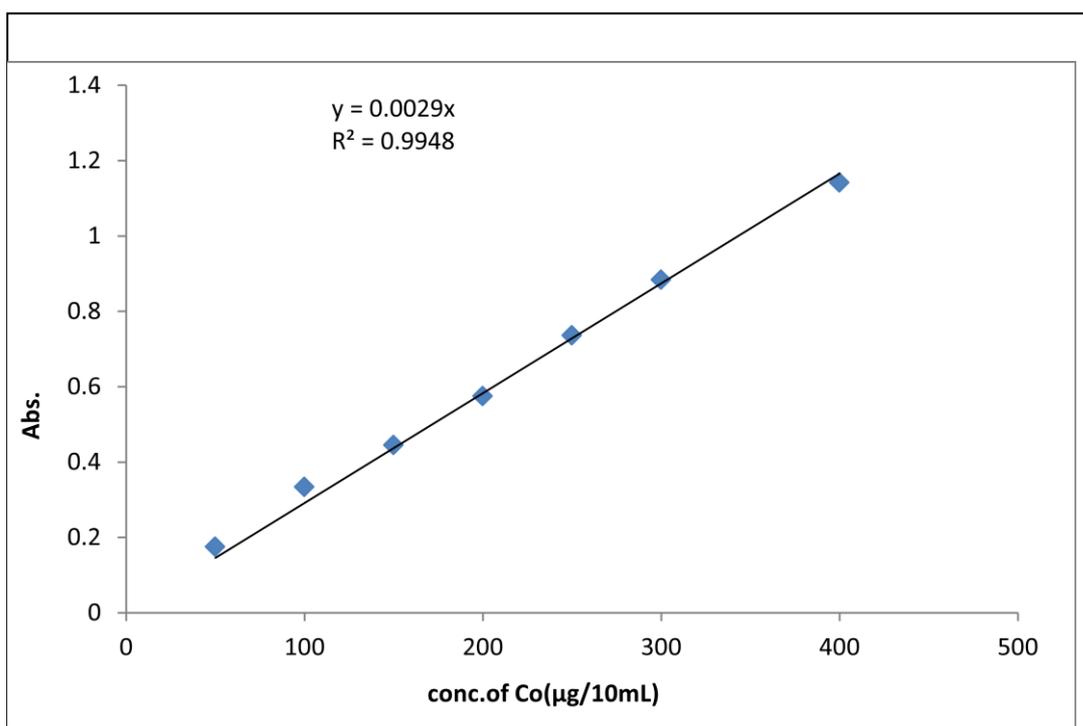
غالبا ما يتم تقدير الايونات المستخلصة في الطبقة العضوية بعملية الانتزاع (Stripping) وهي طريقة وان كانت تمتاز بالدقة احيانا في غير مباشرة تتطلب الجهد والوقت مع احتمال فقدان قسم من الايونات ان لم تكن الاحتياطات كافية لهذا الغرض ولأجل هذا هدفت الدراسة الى امكانية تعيين ايون الكوبلت الثنائي المستخلص على هيئة معقدات مع الكاشفين (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) في الطور العضوي بشكل مباشر طيفيا.

1- دراسة طيف امتصاص الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) كل على حدة من الطبقة العضوية. اظهرت المعقدات في الطور العضوي (الكلوروفورم) امتصاصا اعظم عند الطول الموجي ($\lambda_{max}=521nm$) و($\lambda_{max}=439nm$) على التوالي.

2- دراسة منحنى المعايرة في الطور العضوي ومعرفة المدى الذي تكون فيه التراكيز مطاوعة لقانون (لا مبرت -بير) ولهذا استخلصت تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائي تراوحت ما بين ($1.696 \times 10^{-4}M - 13.572 \times 10^{-4}M$) اي ما يعادل ($50\mu g/5mL - 400\mu g/5mL$) بواسطة (5mL) من (0.2%) محلول الكاشف (4-MPADPI) وبعد فصل الطبقة العضوية عن المائية تم نقل (1mL) من الطبقة العضوية الى قنينة حجمية سعة (10mL) واكمل الحجم الى العلامة باستخدام الكلوروفورم وقيس محلول المعقد عند ($\lambda_{max}=521nm$) وكذلك تم استخلاص ايون (Co^{2+}) بتراكيز مختلفة تراوحت ما بين ($1.696 \times 10^{-4}M - 13.572 \times 10^{-4}M$) اي ما يعادل ($50\mu g/5mL - 400\mu g/5mL$) بواسطة (5mL) من (0.1%) من محلول الكاشف (2,6-DMPADP) وبعد فصل الطبقة العضوية عن المائية تم نقل (1mL) من الطبقة العضوية الى قنينة حجمية سعة (10mL) واكمل الحجم الى العلامة بالكلوروفورم وقيس محلول المعقد عند ($\lambda_{max}=439nm$) والنتائج موضحة في الشكلين (23-3) و(24-3).



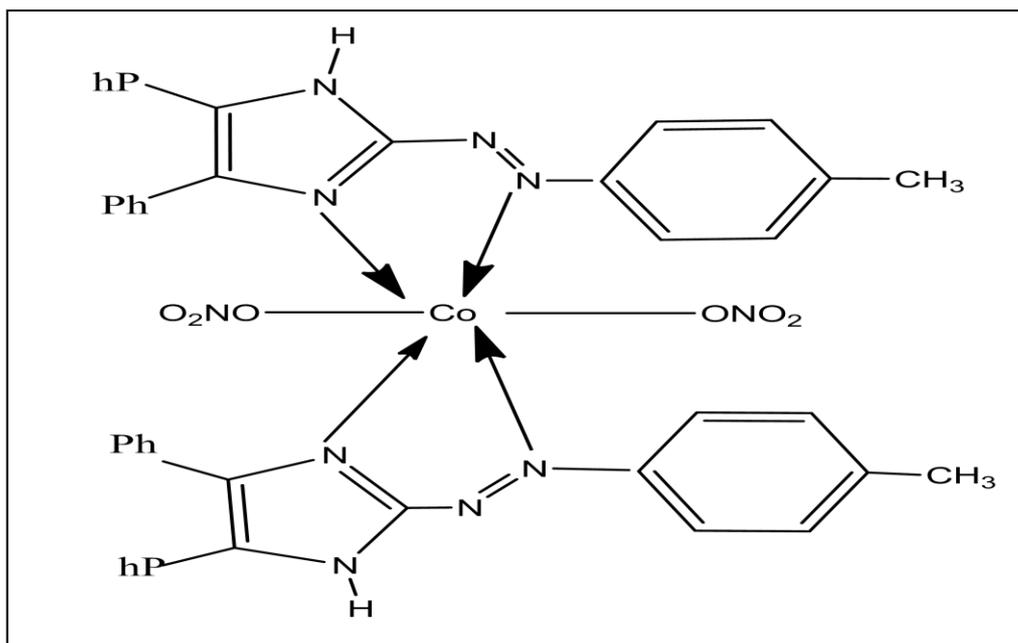
الشكل (23-3) يوضح منحنى المعايرة لأيون (Co^{2+}) في الطور العضوي عند الطول الموجي $(\lambda_{max}=521nm)$



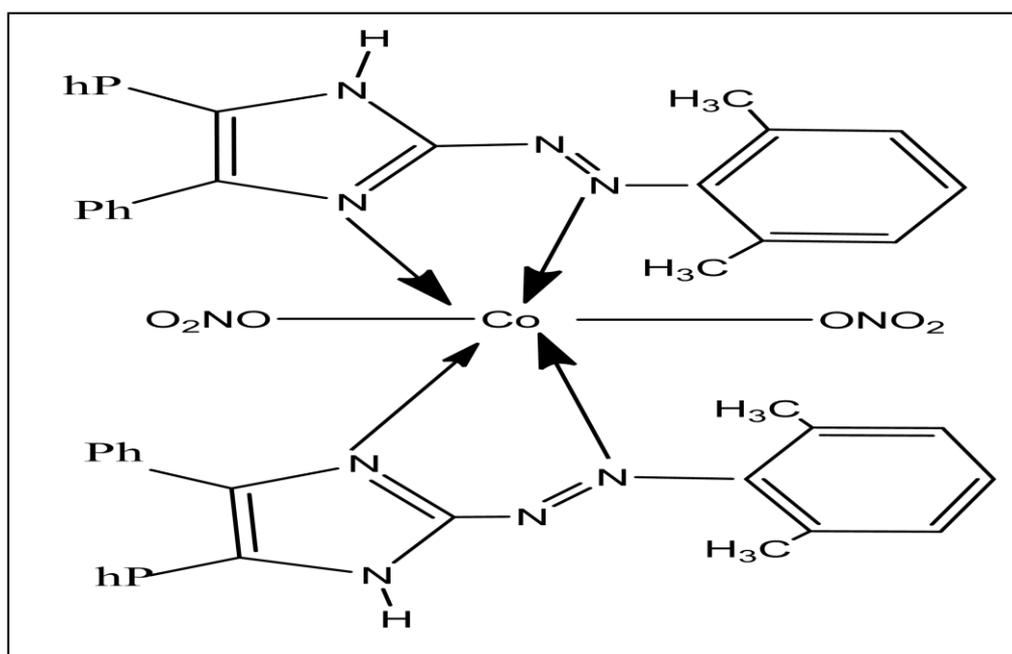
الشكل (24-3) يوضح منحنى المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي عند الطول الموجي $(\lambda_{max}=439nm)$

(9-3) الشكل الفراغي المقترح للمعقدين المستخلصين:-

بعد تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقدين المستخلصين في الطور العضوي تمت دراسة الشكل الفراغي المحتمل لهما وبما ان ايون الكوبلت الثنائي قد تفاعل مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) بنسبة (2:1) اي مول واحد من الايون مع مولين من الكاشفين كل على حدة لذلك يمكن تصور الشكل الفراغي للمعقدين المحضرين كما في الشكلين (25-3) و(26-3).



الشكل (25-3) يوضح الشكل الفراغي المقترح لايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI)



الشكل (26-3) يوضح الشكل الفراغي المقترح لايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI)

(10-3) التطبيقات (Application)

وقد شملت الدراسة التطبيقية تعيين الكوبلت في نموذج الشعر باستخدام طيف الامتصاص الذري اما الفيتامين (B_{12}) فقد تم الاعتماد فيه على نسبة الكوبلت المذكورة في الامبولة حيث انها اخذت من الشركة (COX PHARCE Com. China) وكانت نسبة الكوبلت فيها ($43.44\mu\text{g/mL}$) ومن مقارنة النتائج المستحصلة من النتائج العملية من استخلاص الكوبلت في النموذجين (الشعر، B_{12}) مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) وتقدير الكمية المستخلصة بالطور العضوي. يبين ان النتائج بالنسبة الى نماذج الشعر مطابقة لطريقة الامتصاص الذري كما كانت النتائج العملية لـ (B_{12}) ايضا مطابقة لما مذكور في الامبولة. والنتائج موضحة في الجدول (31-3).

الجدول (31-3) تقدير الكوبلت في نماذج الشعر وفيتامين (B_{12}) بواسطة الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) والامتصاص الذري اللهبى.

No.	Samples	(4-MPADPI)	(2,6-DMPADPI)	Atomic Abs.
1	الشعر	$8.95\mu\text{g/g}$	$8.72\mu\text{g/g}$	$9.25\mu\text{g/g}$
2	فيتامين B_{12}	$41.82\mu\text{g/2mL}$	$39.92\mu\text{g/mL}$	-----

(11-3) المعالجة الإحصائية للنتائج

اعتمدت قيم الانحراف المعياري النسبي (RSD%) عند قياس الامتصاص كقياس لتوافق النتائج في عموم التجارب والنتائج موضحة في الجدولين (32-3) و(33-3).

جدول (32-3) يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي (RSD%) لاستخلاص تراكيز مختلفة من Co(II) مع الكاشف (4-MPADPI) بتركيز ($5.917 \times 10^{-3} M$)

Exp. NO.	Abs. $13.572 \times 10^{-4} M$	Abs. $20.362 \times 10^{-4} M$
1	0.051	0.064
2	0.050	0.062
3	0.049	0.061
4	0.050	0.063
RSD%	1.632%	2.064%

جدول (33-3) يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي (RSD%) لاستخلاص تراكيز مختلفة من Co(II) مع الكاشف (2,6-DMPADPI) بتركيز ($2.666 \times 10^{-3} M$)

Exp. NO.	Abs. $13.572 \times 10^{-4} M$	Abs. $20.362 \times 10^{-4} M$
1	0.058	0.067
2	0.056	0.066
3	0.057	0.064
4	0.055	0.063
RSD%	2.283%	2.807%

الاستنتاجات (Conclusions)

- 1- تمتاز كواشف الأزو بكفاءة عالية على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي.
- 2- يعتبر الوسط القاعدي هو الاكثر ملائمة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI).
- 3- تزداد نسبة التوزيع (D) وبالتالي (E%) بزيادة تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور المائي وكذلك بزيادة تركيز الكاشفين كل على حده في الطور العضوي.
- 4- يتبين من النائج بأن نسبة الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) افضل من نسبة استخلاصه مع الكاشف (2,6-DMPADPI) ويعود السبب في ذلك الى الاعاقة الفراغية للمجاميع الموجودة في الكاشف الثاني.
- 5- تنخفض قيم نسبة التوزيع عند اجراء الاستخلاص بوجود عوامل الاكسدة والاختزال.
- 6- يستخلص ايون الكوبلت الثنائي بكفاءة عالية وتزداد قيمة نسبة التوزيع باستخدام تقنية الدفعات الصغيرة.
- 7- لا تعتمد قيمة نسبة التوزيع (D) على قطبية المذيب العضوي اذ ان العلاقة غير خطية بين (Log D) و(1/ε).
- 8- بوجود تركيز معين من الايونات الموجبة تنخفض قيم نسبة التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين كل على حدة.
- 9- تنخفض قيم نسبة التوزيع (D) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) بوجود بعض الايونات السالبة وتزداد نسبة التوزيع بوجود ايونات سالبة اخرى.
- 10- تزداد كفاءة الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي بعملية توليف الكاشفين.
- 11- تنخفض قيمة نسبة التوزيع (D) لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (4-MPADPI) عند اضافة كلوريد الامونيوم (عملية التملح) بينما تزداد نسبة التوزيع لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (2,6-DMPADPI) بعملية التملح.

12- تنخفض قيمة نسبة التوزيع (D) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) منفردين بزيادة درجة الحرارة ومن قيم انثالي الاستخلاص (ΔH_{ex}) السالبة لتفاعل الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين فان تفاعلهما باعث للحرارة.

13- من خلال الطرائق المعتمدة لتعيين تكافؤية المعقدين المستخلصين في الطور العضوي فقد اظهرت النتائج على ان تكافؤية المعقدين المستخلصين (فلز: كاشف) هي (2:1) ومن ثوابت الاستقرار للمعقدين المستخلصين تبين ان المعقدين ذو استقراريه عالية.

التوصيات (Recommendations)

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها يمكن وضع التوصيات التالية.

- 1- امكانية استخدام كواشف الأزو المحضرة في هذه الدراسة وهي (4-MPADPI) و (2,6-DMPADPI) في استخلاص العناصر الانتقالية الاخرى ودراسة الظروف الفضلى.
- 2- امكانية تطبيق عملية الاستخلاص والظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة لتقدير واستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من نماذج طبيعية اخرى ونماذج صيدلانية.
- 3- استخدام كواشف الأزو المحضرة (4-MPADPI) و(2,6-DMPADPI) في دراسة التقدير الطيفي لكثير من ايونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية بسبب الألوان المميزة لهذه الكواشف وقدرتها العالية على التناسق وتكوين المعقدات.
- 4- امكانية دراسة توليف هذه الكواشف المحضرة في هذه الدراسة مع كواشف عضوية اخرى لاستخلاص وتقدير عنصر الكوبلت للوصول الى طريقة تمتاز بحساسية عالية.

المصادر

References

References:

- 1- د. سمير عبد الرحيم سعيد و د. فتحي احمد عبيد " الاستخلاص بالمذيب في الكيمياء التحليلية"، جامعة الموصل، ص 43-45 ، 1991.
- 2- J.A.Dean "Chemical Separation Methods" ,Van Nostrand Reinhold Company, P. 18-29, 1969.
- 3- D.T.Gamse"Liquid-Liquid extraction and Solid –Liquid extraction " Graz University of Technology,1-2,2002.
- 4- A.Lund,S.Olssen,M.Bonora,E.Lund and H.Gustafsson,Spectro Chimic Acta 58,1301,2002.
- 5- G.L.Wilson and D.W.Wilson ,Elsevier Publishing Company, Vol .(1), P. 147 ,1959.
- 6- A. Handley ," Extraction Methods in organic analysis" Sheffield Academic Press 1st published U.S.A,P. 199 ,1999.
- 7- د. صفاء رزوقي المرعب " الكيمياء التحليلية " , الجزء الثاني ، مدخل الى طرائق الفصل، جامعة بغداد، ص 412-431، 1988.
- 8- د. ثابت سعيد الغبشة و د. مؤيد قاسم العبايجي " اسس الكيمياء التحليلية" (دار الكتب للطباعة والنشر)، جامعة الموصل، ص 313-328، 1986.
- 9- F. W. Fifield and D. Kealey, "Principles and Practice of Analytical Chemistry", 5th ed. , Blackwell Science Ltd , UK , P.55-69 , 2000
- 10- A.T.AL-Saffar ,M.Sc. Thesis, Baghdad University,2002.
- 11- B. Goddard et al. "Equipment Protection Issues for Fast Extraction From SPS to LHC ",PAC ,P.1544,2003.
- 12- O. J .Wick ,"Plutonium Hand book A Guide to the Technology", American Nuclear Society ,P.490,491,1980.
- 13- E.Shaposhnikova,G.Arduini,P.Burkle and E.Gaxiola," Recent Intensity Increase in the CERN Accelerator Chain", PAC 05, Knoxville,2005.

14- حبوش البرتين، "طرق الفصل في الكيمياء التحليلية"، (مطبعة دار الحرية)، جامعة بغداد، ص52-54، 1981.

15-J.M.Nash,J.N.Carter and M.S. Nixon "Extracting moving articulated Objects by evidence gathering", In Proc. BNVC98,2,P.609-11,1988.

16-Z. Holzecher, L. Davis, M. Karl, L. Such a and F. Vlacil ,translated by S.Kotrly,"Hand book of Organic Reagent", 1st Edition, Ellis Hor wood Limited, England ,P. 24,25 ,1976.

17- H.F. Walton, "Principles and Methods of Chemical Analysis ", 2nd Edition ,Ince , Engle Wood diffs, N.J.,P.89,1964.

18- L. Quanmin, Z. Xiao Hong, J. Kai and L. Guo Guang, Chinese Science Bulletin,52,(1),P. 65-70,2007.

19- A. Kumar, R. Dass and R. Chaudhary ,Journal of Indian Chemical Society, Vol.(86), P. 275-280,2009.

20- F. Dragan, L. Hinch and I. Bratu, Journal of Physic Conference Series, 182, P.1-6,2006.

21- S. V. Babu, K. H. Reddy and Y. Lingappa, Journal Indian Chemical Society ,Vol.(86), P.312-315,2009.

22- N.G.G.Tan, Ph.D. Thesis, Wagen ingen University,2001

23-N. A. Fork and S. B. Derkan, Journal of Education University of Salahdin, Vol.(233), No. 2,1990 .

24- H. Lucius , "Organic Chemisry", 2nd Edition, American Book Company, New York, P.484-488,1960.

25-S.Patel,"The Chemistry of Hydrozoa, Azo and Azoxy group", John Wiley and Sons., London, New York, Part 1,1975.

26- C.R. Noller,"Chemistry of Organic Compound", 2nd Ed.,W.B.Saunders Company, London, P.677,1957.

- 27- احسان عبد الغني مصطفى و سعد عز الدين المختار " الكيمياء اللاعضوية والتناسقية " ،
دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، ص480، 1988.
- 28- T.A. Geissman, "Principles of Organic Compound", 2nd Ed. , W. B. Saunders Company, London,P.677,1957.
- 29- K. Tawa, K. Kamada and O. Hata, Journal of Photochemistry and Photo Biology,134, 188,2000.
- 30- S.T.A.AL-Abbas, MSc. Thesis, Karbala University,2010.
- 31- S. Delvin, "Dyes and Pigments", 1st Edn., Sarup and Sons, New Delhi, P.17-27,2006.
- 32-R.O.Norman , "Principle of Organic Synthesis", Nethuen and Co 1 td., P.428,1968.
- 33- J.Ching and J.C.Bailar, Inorganic Chemical Acta,145,181,1988.
- 34-S. Shibata, M. Furu Kawa and K. Goto, Analytical Chemical Acta 71,85,1974.
- 35- Y.Shijo and T.Shimizn, Analyst 113,1210,1988.
- 36- D.Das, B.G.Chand ,J.S.Wu ,T.H.Lu and C. Sinha, Journal of Molecular Structure, Vol.(842),No.17,2007.
- 37- T. Mathur , J. Dinda, P. Datta, G. Mustafa, T.H.Lu and C. Shinha, Polyhedron,25,2503,2006.
- 38- Y.Liand and W.Wong, Journal of Cluster Science ,12 ,595 ,2002.
- 39- M.Andrew,B.Adriun,F.Robert,S.Sujata,G.Scott,M.Zhenkun,A.William And D.Brian, Journal of Medicinal Chemistry,52,P.637-645,2009.
- 40- F.Karipcin and E. kabalcilar, Acta Chemical Slovenica,54,P. 242-247, 2007.
- 41-J.Savic and V.Vasic, Acta Chemical Slovenica ,53 ,36 ,2006.
- 42-S.Shibata, M.Furu Kawa and R.Nakashima, Analytical Chemical Acta, 81,131,1976.

- 43- L. Paquette , " Principles of Modern Heterocyclic Chemistry " , Translation by F. A. Hussein, P.219-221,1986.
- 44-W.R.Ahmed,F.M.Nahal and K.K.Mohamed, Iraq National Journal of Chemistry , Vol.(42),P.156-164,2011.
- 45-S.K.Jawad,E.K.Kareem and I.R.Ali, Journal of Baghdad for Scientific Vol.(10), No.2,2013.
- 46-A.N.Kadhim, M.Sc. Thesis, University of Kufa, 2001.
- 47- N. Abdul Amir. Ali, M. Sc. Thesis, University of Kufa,2006.
- 48- P. Byabartta, S. Jasimuddin, B.K.Ghosh,C. Sinha, A. M. Z. Slawin and J.D.Wollins,26,10,P.1415-1424,2002.
- 49- C.L.Habarken and J.A. Moore, Journal Organic Chemistry,30,1965.
- 50- K.G.AL- Adely, National Journal of Chemistry, Vol.(28),P.585-602, 2007.
- 51- A. M. Ali,M.S.Mashkor and M.K. Khlole, Journal of Karbala University Scientific ,Vol.(7).No. 4 ,2009.
- 52- A. F. Hussain ,A. M. Ali and R . H. Ali, Journal of Karbala University Scientific, Vol.(9),No. 1 ,2011.
- 53- S.K .Jawad, A. M. Ali and A. K. Hussain, Journal of Karbala University ,Vol.(7),No. 4 ,2009.
- 54- G. Wood, N. Norman, E. Shaw and Alan, " Chemistry of the Element", 2nd ed, Oxford, Butter Worth-Heinemann, P.1117-1119,1977.
- 55- R.C. Oh and D.L. Brown, American Family Physicians, Vol.(67),No.(5), P.979-986,2003.
- 56-B.B.Tewari,Revista Boliviana de Quimica, Vol.(26).No. 1 ,P.30-36, 2009.
- 57- D.G. Barceloux and D. Barceloux, Clinical Toxicology , Vol.(37),No. 2 , P.201-216,1999.

- 58-V. Wilmes and V.H. Deutch, "Taschenbuch Chemische Substanzen", ISBN,3,4,8171,1662.
- 59- P. Pataki , " Handbook of Inorganic Chemical Compounds",M.C. Graw –Hill Professional, ISBN,P.243,2003.
- 60- L. R. Davis, " Hand book of Chemistry and Physics ", 87^{ed} Boca Raton ,FL:CRC Press, ISBN,P.454,1988.
- 61-R.S.J.Shree and P.V. Kamath, Journal of Materials Chemistry , 9 , P.961-963, 1999.
- 62- L.A.Paikina, S.M.Rakhovskaya and L.A. Vereshchagin a, NE organic Cheskie Material, Vol.(19),No. 9 ,P.1508,1983.
- 63- Z .P. Xu and H .C. Zeng , Journal of Material Chemistry , 8 , 11 P. 2499-2506, 1998.
- 64- N. Wiberg , E. Wiberg and K. Holleman, "Inorganic Chemistry", Academic Press, ISBN,P.1478-1479,2009
- 65- D. M .S .Mosh and Nicholls, "Inorganic Chimicata",38,P.127-130 , 1980.
- 66- J. H . Bigelow, Inorganic Syntheses, Vol. (I1), P. 225, 1964.
- 67- H. W . Sternberg and I. Wender, " Inorganic Syntheses", Vol. (V) , P.192,1957.
- 68- A.K. Salem-Olsen, Analytical Chemic Acta,31,P.33-37, 1964.
- 69- R . R. Mulye and S. M. Khopkar, Journal of Micro Chemic Acta , Vol.(61), SSue1,P.55-60,1973.
- 70- H.F.Aly ,M. Raieh, S . Mohamed and A .A .Abd - AL Rassoul, Journal of Radio Analytical Chemistry, Vol.(4), Issue (1-2),P. 65-71 ,1977.
- 71-A. V. Reddy, M. L. Reddy and Y.K. Reddy, Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, Vol.(86),Issue(6),P. 391-397 ,1984.

- 72- S. Zuha and A. Rushed, Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, Vol.(133),Issue(2),P.241-247,1989.
- 73- H.H. Sameda, A.A. EL-Zahhar, M. K. Shehata and H . A. AL-Nagger, Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, Vol.(124),No. 3 , P. 601-606 ,2001.
- 74- B. Gupta ,D . Akash , S .Virender and S . N . Tandon, Journal of Hydrometallurgy, Vol.(7),P.121-129,2003.
- 75- L.LIN, W. Jian-hong, W.V. Gen-YI, F. Toyohhhhhisa and S . Atsushi, Transactions of Nonferrous Metals Society China,16,P.687-692,2006.
- 76- V. Azevedo, G.Teixeira and L. Novaes, Journal of Brazilian Chemical Society, Vol.(17), No.(4),P.697-704,2006.
- 77- M.D.AL-Sabti, Engineering and Technology, Vol.(26),No.(5) , 2008.
- 78-F.T. Mu, Q. Jia, Y.M.Tian and O.K. Shang, Journal of Springer Science Vol.(14),P.31-36,2008.
- 79- M. S. Gasser, N. E. EL-Henfy and J.A. Daoud, Journal of Hazardous Materials, Vol.(151),P.610-615,2008.
- 80- I.R.Ali , Journal of Karbala University, Vol.(6),No. 4 ,P.71-81,2008.
- 81- N. A . Sayar, M. Filiz and A. A. Sayar, Journal of Hydrometallurgy, Vol.(96), P.148-153,2009.
- 82- B. Ramachandra,S. R. Rao and K.H. Park, Minerals Engineering , 22, P.500-505,2009..
- 83- D. Haghshens, F.D. Darvishi, S. Etemadi, A.R .Eivazi, H.E. Keshavarz and A.A. Salardin, Hydrometallurgy, Vol.(98),P.134-147,2009.
- 84- S. K. Jawad, A. A. Habeeb and I. R. Ali , Journal of Kufa University, Vol.(3), No. 1 ,P.71-82,2009.
- 85- R. Rafighi, M.R. Yaflian and N. Noshiranzadeh, Separation and Purification Technology,75,P.32-38,2010 .

- 86-A.F. Hussain, A .M. Ali and S.A. Turkic, Journal of Karbala University, Vol.(8), 2010.
- 87- A. A . Abd - AL Fattah, Radio Chemistry, Vol. (52),No. 3 ,P.264-269 , 2010.
- 88- B . Dede, F. Karipcin , F. Araballi and M. Cengiz , Chemical papers, Vol.(64),No. 1 ,P.25-33 ,2010.
- 89-A. S .Amin, Arabian Journal of Chemistry,2011.
- 90- E.A.J. AL-Mulla and W.S.AL-Janabi, Chinese Chemical Letters,22, P.469-472,2011.
- 91- J. K. Clegg, B. Antonioli, K. Gloe and M. Wenzel, Journal of Incl Phenom Macrocycl Chem , Vol.(71),P.319-329,2011.
- 92-M.Lee,S.Kim,Y.Choi and J. Chac, Materials Transactions, Vol.(52), No. 6 ,P.1211-1215,2011.
- 93- S. K. Jawad , Z . A. Muttalib and R . M. Diab, Journal of Thi-Qar University, Vol.(7),No. 1 ,2011.
- 94- Z. Zhu , W. Zhang , Y. Pranolo and C.Y. Cheng , Hydrometallurgy, P. 127,128 ,2012.
- 95-S.Mondal,V.Kumar,J.N.Sharma,R.C.Hubli and A.K. Sure, Separation And Purification Technology, Vol.(89),P.66-70,2012.
- 96-P.Iliev,V.Nova,B.Lucuheva and A. Tzonevski, Brno, Czech Republic, Eu, Vol.(5),P.23-25 ,2012.
- 97-C.B.Ojeda,F.S.Rojas and M.C. Pavon, American Journal Analytical Chemistry, Vol.(3),P.125-130,2012.
- 98-K.Shang,Y.Z.Yang,J.X.Guo,J.Liu,F.Liu and W. Wang, Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, Vol.(291),P.629-633,2012.
- 99-W.Zhang,Y.Pranolo,M.Urbani and C.Y. Cheng, Hydrometallurgy, P.119,120 ,2012.

- 100 - A. F. Hussain , A . M . Ali and S . A. Turkic , Journal of Karbala University, Vol.(10),No.(2),2012.
- 101- P.V. Racheva, K.B. Gavazov,V.D. Lekova and A.N. Dimitrov, Journal of Materials, Vol.(2013),P. 7 ,2013.
- 102-A.K.Jha,M.K.Jha,A. Kumar, S.K. Sahu, V. Kumar and B . D. Pandey, Separation and Purification Technology, Vol.(104),P.160-166,2013.
- 103 - O . Gerald , A . Judith and O. Martin , Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering ,Vol.(1),P.90-94,2013.
- 104-A.Fernandes ,J. C. Afono and A.J.B. Dutra , Hydrometallurgy , Vol. (133),P.37-43,2013.
- 105- Zygunt and Marczenko, "Spectro Photometric Determination, of element", John and Sobc, Inc., P.129,130,1971.
- 106- Z.D. Hill and P. Mac Carthy "Novel Approach to Job's Method P.162-167,1986.
- 107- L.G. Hargis , "Analytical Principle and Techniques", Prentice Hall International L td., London, P.430,1998.
- 108-D.A.Skoog,D.M.West and F.G. Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, P.779-790,1992.
- 109-A . F. Hussain, M . Abd- ALAliy and R.S. Halim, Journal of Karbala University Scientific, Vol.(10),No. 2 ,2012
- 110- A .F .Hussain ,B. M. Shaker, Journal of Karbala University, Vol.(5), No. 4 , 2007.
- 111- E.E. Arif, M.Sc. Thesis, University of Baghdad,2006.
- 112-S.K.S.AL-Hachami,M.Sc.Thesis,University ofBaghdad,2000.
- 113- A.N.A.AL-Heialy, M. Sc. Thesis, University of Baghdad,2006.

- 114- T. Sekin and Y. Hasegawa, " Solvent Extraction Chemistry Fundamental and Application", Morcell Dekker Inc., P.3-7,24-25, 71-75, 1977.
- 115- A.K.M.AL- Jumaily, M. Sc. Thesis, University of Baghdad,2003.
- 116- H.G. Mrrison and H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", copyright by John Wiley and Sons Inc., P. 106 - 108, 112-114 ,1957.
- 117-A .A . AL-Kuramy, M.Sc. Thesis, Babylon University ,2005.
- 118-P.W. Atkins, "Physical Chemistry", W.H. Freeman and Company, New York, P. 57,61,87 ,2006.
- 119-T.L.Sigel, Analytical Chemical Acta, V.(49),P.(1617-1618),1996.
- 120- B.Singh,R.N.Sing and R.C.Aggarwal,Polyhedron,4,401,1985.

